Präparative und theoretische Aspekte neuer Hydrideliminierungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

WILFRIED STEPHAN

aus Herleshausen

Marburg/Lahn 1979

Druck: Mauersberger, Marburg

Präparative und theoretische Aspekte neuer Hydrideliminierungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

WILFRIED STEPHAN

aus Herleshausen

Marburg/Lahn 1979

Druck: Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von dem Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn
als Dissertation angenommen am: 1. 2. 1979
Tag der mündlichen Prüfung: 14. 2. 1979
Berichterstatter: Prof. Dr. M. T. Reetz
Mitberichterstatter: Prof. Dr. R. W. Hoffmann

Meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546011_0056

In der vorliegenden Arbeit werden folgende Abkürzungen verwendet:

Ø = Phenyl
Ar = Arylrest
R = Alkyl- oder Arylrest
Bu = Butyl
Et = Ethyl
M = Metall
X = Halogen (wenn nicht anders angegeben)
B = Base
Nu = Nucleophil
R(-H)= Olefin

TMS = Tetramethylsilan
LDA = Lithiumdiisopropylamid
HMPT = Hexamethylphosphorsäuretriamid
DMF = Dimethylformamid

Die Ausdrücke Organometallverbindung und Carbanion werden gelegentlich synonym verwendet.

INHALTSVERZEICHNIS

THEORETISCHER TEIL

		Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Hydridübertragungen in der organischen Chemie	4
1.3	Allgemeines zur Hydrideliminierung	9
1.3.1	Hydrideliminierungen - präparative Konzepte	9
1.3.2	Das Problem von Donor und Acceptor - Nebenreaktionen	15
1.4	Bisherige Ergebnisse	19
1.5	Problemstellung	23
2.	MO-SCF-Berechnung einiger einfacher aliphatischer Lithiumverbindungen	25
2.1	Einleitung	25
2.2	Berechnung des Ethyllithium in der gestaffelten Konformation - Geometrieoptimierung	27
2.2.1	Gang der Geometrieoptimierung	27
2.2.2	Diskussion	
2.3	Vergleich der gestaffelten und der ekliptischen Konformation des Ethyllithium - der syn/anti-Eliminierungsmodus	32

2.3.1	Vergleich der Ergebnisse für beide Konformationen	32
2.3.2	Berechnung der Ladungsverteilung nach Mulliken - Netto-Atom-Populationen als Reaktivitätsindices	33
2.3.3	Elektronenverteilung im HOMO des Ethyllithium	38
2.3.4	Der syn/anti-Eliminierungsmodus	43
2.4	Berechnung des 2-Butyllithium - die Hofmann/Saytzeff-Problematik und das E/Z-Verhältnis	44
2.5	1.3-Eliminierungen	51
2.6	Grob- analoge Fragmentierungsreaktionen	54
2.7	Zusammenfassung und Vergleich mit basen-induzierten Eliminierungen	57
3.	Das System Nickelchlorid/Ethylen als Hydridacceptor	59
3.1	Einleitung	59
3.2	Der Alkyl-Olefin-Austausch	60
3.2.1	Mechanistische Vorstellungen zum Alkyl-Olefin-Austausch	60
3.2.2	Die Wahl des Systems $NiCl_2$/Ethylen	62
3.3	Ergebnisse	63
3.4	Diskussion	65

4.	Versuchte Hydrideliminierung aus Boranat-Komplexen	67
4.1	Einleitung und Problemstellung	67
4.2	Eingesetzte Borane und Hydridacceptoren	72
4.2.1	Eingesetzte Borane	72
4.2.2	Verwendete Hydridacceptoren	74
4.3	Ergebnisse	74
5.	Hydrideliminierungen aus O-silylierten Enolaten	82
5.1	Einleitung	82
5.2	Wahl der Testsysteme und der Hydridacceptoren	84
5.2.1	Wahl der Testsysteme	84
5.2.2	Das Trityl-Kation als Hydridacceptor	86
5.2.3	Chinone - insbesondere DDQ als Hydridacceptor	88
5.3	Aromatisierende Hydrideliminierungen aus silylierten Enolaten	90
5.3.1	Umsetzung von 57b mit Hydridacceptoren - Optimierungsversuche	90
5.3.1.1	Tritylderivate als Hydridacceptoren	90
5.3.1.2	Chinone als Hydridacceptoren	97
5.3.2	Aromatisierende Hydrideliminierungen aus O-silylierten Enolaten	97
5.3.2.1	Darstellung der Ausgangsverbindungen	97
5.3.2.2	Ergebnisse	100

5.4	Versuchte Hydrideliminierung aus aliphatischen Silylenolethern und O-silylierten Keten-Ketalen	107
5.4.1	Versuchte Hydrideliminierung aus aliphatischen Silylenolethern	107
5.4.2	Versuchte Hydrideliminierung aus O-silylierten Esterenolaten - Tritylierung von Carbonylverbindungen	113
6.	Hydrideliminierung aus Enaminen	122
7.	Zusammenfassung und Ausblick	125

EXPERIMENTELLER TEIL

1.	Vorbemerkungen	129
2.	Das System Nickelchlorid/Ethylen als Hydridacceptor	131
2.1	Reinigung und Trocknung des Ethylens	131
2.2	Darstellung der metallorganischen Verbindungen	131
2.2.1	n-Decyllithium (26a)	131
2.2.2	4-Phenoxybutylmagnesiumbromid (26d)	131
2.2.3	2-Norbornylmagnesiumbromid (26e)	132
2.2.4	1,9-Nonyldimagnesiumbromid (26f)	132
2.3	Umsetzung der metallorganischen Verbindungen mit $NiCl_2$/Ethylen	133
2.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	133
2.3.2	Umsetzung von $NiCl_2$ und Ethylen mit 26a	133

2.3.3	mit 26d	133
2.3.4	mit 26e	134
2.3.5	mit 26f	134
3.	Hydrideliminierung aus Boranat-Komplexen	135
3.1	Darstellung der Ausgangsverbindungen	135
3.1.1	9-Borabicyclo(3.3.1)nonan (9-BBN)	135
3.1.2	Trityltetrafluoroborat (12a)	135
3.1.3	Triethyloxoniumtetrafluoroborat (40)	135
3.1.4	9B-Cyclohexyl-9-borabicyclo(3.3.1)-nonan (41)	135
3.1.5	9B-Heptyl-9-borabicyclo(3.3.1)nonan	136
3.1.6	Darstellung und Charakterisierung von Lithium-9B-phenyl-9B-cyclohexyl-9-boratabicyclo(3.3.1)nonan (37)	136
3.1.7	2-Cyclohexyl-1.3.2-benzodioxaborol (38)	137
3.2	Darstellung einiger Vergleichssubstanzen zur gaschromatographischen Analyse der Produktgemische	138
3.2.1	1-Phenyl-1-cyclohexanol (46)	138
3.2.2	Bicyclo(3.3.0)octan-1-ol (45)	139
3.3	Reaktion von 37 mit Hydridacceptoren	140
3.3.1	Umsetzung von 37 mit 12a	140
3.3.1.1	in Methylenchlorid bei -78°C	140
3.3.1.2	in Methylenchlorid bei 0°C	141
3.3.1.3	in Acetonitril bei 0°C	142
3.3.1.4	Quantitative Bestimmung von Cyclohexen	142

3.3.2	Das Meerwein-Agens 40 als Hydrid-acceptor	142
3.3.2.1	oxidative Aufarbeitung	142
3.3.2.2	hydrolytische Aufarbeitung	143
3.3.2.3	Optimierungsversuch durch Verlängerung der Reaktionszeit	144
3.3.2.4	Versuchte Darstellung von Heptylbenzol (51)	144
3.4	Versuchte Hydrideliminierung aus At-Komplex 39	144
3.4.1	Umsetzung von 39 mit	
3.4.1.1	dem Trityl-Kation 12a	145
3.4.1.2	dem Oxoniumsalz 40	146
3.4.1.3	Versuchter Nachweis der Dealkylierungs-produkte Ethylbenzol und Ethylcyclohexan	146
3.5	Versuchte Hydrideliminierung aus At-Komplex 55	147
4.	Hydrideliminierung aus und α-Tritylierung von O-silylierten Keton- und Esterenolaten	148
4.1	Aromatisierende Hydrideliminierung aus Silylenolethern von Sechsringketonen	148
4.1.1	Darstellung der Ausgangsverbindungen	148
4.1.1.1	α-Tetralon (57a) zu 1-Trimethylsilyloxy-3,4-dihydronaphthalin (57b)	148
4.1.1.2	2-Methyl-α-tetralon (74a) zu 1-Trimethyl-silyloxy-2-methyl-3,4-dihydronaphthalin (74b)	149
4.1.1.3	4-Methyl-α-tetralon (75a) zu 1-Trimethyl-	

	silyloxy-4-methyl-3,4-dihydronaphthalin (75b)	150
4.1.1.4	6-Methoxy-α-tetralon (76a) zu 1-Trimethylsilyloxy-6-methoxy-3,4-dihydronaphthalin (76b)	150
4.1.1.5	9,10-Dihydrobenzo(a)pyren-7(8H)-on (62a) zu 7-Trimethylsilyloxy-9,10-dihydrobenzo(a)pyren (62b)	151
4.1.1.6	ß-Tetralon (77a) zu 2-Trimethylsilyloxy-3,4-dihydronaphthalin (77b)	153
4.1.1.7	6,7-Dihydrobenzo(b)thiophen-4(5H)-on (78a) zu 4-Trimethylsilyloxy-6,7-dihydrobenzo(b)-thiophen (78b)	153
4.1.1.8	3,5-Dimethylcyclohexen-2-on (79a) zu 1-Trimethylsilyloxy-3,5-dimethylcyclohexa-1,3-dien (79b) und 1-Trimethylsilyloxy-3,5-dimethylcyclohexa-2,6-dien (79c)	154
4.1.2	Aromatisierungsversuche	155
4.1.2.1	Umsetzung von 1-Trimethylsilyloxy-3,4-dihydronaphthalin (57b) mit	
4.1.2.1.1	dem Tritylperchlorat (12b)	155
4.1.2.1.2	dem Trityl-Kation in Gegenwart von 2,6-Lutidin	156
4.1.2.1.3	Tritylchlorid (12c)	156
4.1.2.1.4	12c und Titantetrachlorid	157
4.1.2.1.5	DDQ	158
4.1.2.1.6	Chloranil	158

4.1.2.2	1-Trimethylsilyloxy-2-methyl-3,4-dihydronaphthalin (74b) zu 2-Methyl-1-naphthol (74c)	159
4.1.2.3	1-Trimethylsilyloxy-4-methyl-3,4-dihydronaphthalin (75b) zu 4-Methyl-1-naphthol (75c)	160
4.1.2.3.1	mit 12a in Gegenwart von 2,6-Lutidin	160
4.1.2.3.2	mit DDQ	161
4.1.2.3.3	mit 12b und 2,6-Lutidin	161
4.1.2.4	1-Trimethylsilyloxy-6-methoxy-3,4-dihydronaphthalin (76b) zu 6-Methoxy-1-naphthol (76c)	162
4.1.2.4.1	mit Trityltetrafluoroborat und 2,6-Lutidin	162
4.1.2.4.2	mit DDQ	162
4.1.2.5	7-Trimethylsilyloxy-9,10-dihydrobenzo(a)pyren (62b) zu 7-Hydroxybenzo(a)pyren (62c)	163
4.1.2.6	2-Trimethylsilyloxy-3,4-dihydronaphthalin (77b) zu ß-Naphthol (77c)	163
4.1.2.7	4-Trimethylsilyloxy-6,7-dihydrobenzo(b)thiophen (78b) zu 4-Hydroxybenzo(b)thiophen (78c)	164
4.1.2.8	1-Trimethylsilyloxy-3,5-dimethylcyclohexa-1,3-dien (79b) und 79c zu 3,5-Dimethylphenol (79d)	164
4.1.2.8.1	mit dem Trityl-Kation	164

4.1.2.8.2	mit DDQ	165
4.2	Versuchte Hydrideliminierung aus 1-Trimethylsilyloxycyclohexen (58b)	166
4.2.1	Darstellung von 58b	166
4.2.2	Umsetzung von 58b	
4.2.2.1	mit Tritylperchlorat 12b und 2,6-Lutidin	166
4.2.2.2	mit 12a und 72	167
4.2.2.3	mit 12a und Chinaldin (73)	167
4.2.2.4	mit 12a und Pyridin	168
4.2.2.5	mit DDQ	168
4.2.2.6	Umsetzung von 58b mit 12a und 2,4,6-Trimethylpyridin	169
4.3	Versuchte Hydrideliminierung aus O-silylierten Esterenolaten - α-Tritylierung von Carbonylverbindungen	169
4.3.1	Darstellung der Ausgangsverbindungen	169
4.3.2	Umsetzung der Keten-Ketale 80a-82a mit dem Trityl-Kation	171
4.3.2.1	[(1-Methoxy-2-methyl-1-propenyl)oxy]-trimethylsilan 80a zu 7,7-Diphenyl-p-mentha-1(7),2,5-trien-8-carbonsäure-methylester 80b	171
4.3.2.2	[(2,3-Dihydro-2-methylfuran-5-yl)oxy]-trimethylsilan (81a) zu 3-Triphenylmethyl-5-methyl-4,5-dihydro-2(3H)-furanon (81b)	172
4.3.2.3	[(4,5-Dihydrothiophen-2-yl)oxy]trimethylsilan (82a) zu 3-Triphenylmethyl-4,5-di-	

	hydro-2(3H)-thiophenon (82b)	174
4.3.3	Umsetzung von 82a mit DDQ	175
4.3.4	Versuche zur thermischen Eliminierung von Triphenylmethan aus den Tritylderivaten 80b - 82b	175
4.3.5	Tritylierung einfacher aliphatischer Silylenolether	176
4.3.5.1	Tritylierung von 1-Trimethylsilyloxy-cyclopenten (83a)	176
4.3.5.2	Umsetzung von 83a mit Tritylchlorid ohne Lewis-Säure	177
4.3.5.3	Tritylierung von 58b	177
4.3.5.4	Umsetzung von 58b mit 12c ohne Lewis-Säure	178
5.	Hydrideliminierung aus 1-Morpholino-cyclohexen	178
5.1	1-Morpholinocyclohexen zum Iminiumsalz 90	178
5.1.1	Enamin in Methylenchlorid vorlegen	178
5.1.2	Trityl-Kation vorlegen, Enamin zutropfen	178
5.2	Hydrideliminierung aus dem Allylamin 91	180
5.2.1	Darstellung von 91 aus 3-Bromcyclohexen und Morpholin	18o
5.2.2	Hydrideliminierung aus 91	181

LITERATURVERZEICHNIS 182

THEORETISCHER TEIL

1. Einleitung und Problemstellung

1.1 Einleitung

Wasserstoffübertragungen [1,2,3] sind in der organischen Chemie ein seit langem bekanntes Phänomen. Nach Braude [1] und Jackmann [2] lassen sie sich klassifizieren in (I) Wasserstoffverschiebungen (intra- und intermolekulare Isomerisierungen, (II) Wasserstoffdisproportionierungen (Übertragung zwischen identischem Donor und Acceptor) und (III) Hydridübertragungen (Übertragungen zwischen ungleichem Donor und Acceptor). Jeder dieser Reaktionstypen ist grundsätzlich durchführbar (a) als homogene und thermische Reaktion, (b) als heterogen katalysierter Prozeß, (c) als photochemisch induzierte Übertragung und nicht zuletzt (d) als biochemischer Prozeß (z. B. $NAD^+ \xrightarrow{+\ 2H} NADH + H^+$) [2].

Die Reaktionen können dabei nach einem heterolytischen, ionischen (Hydridübertragung) oder homolytischen Mechanismus (Radikalreaktion) ablaufen. Sie lassen sich leicht in das allgemeine Schema der Redoxreaktionen einordnen. Bei der Hydrierung (Reduktion) bzw. Dehydrierung (Oxidation) werden formal Wasserstoffatome paarweise von einer Verbindung entfernt und auf eine andere Verbindung bzw. ein Element übertragen.

In der organischen Chemie sind diese Reaktionen häufig mit dem Verbrauch oder der Entwicklung von molekularem Wasserstoff verbunden. Sie werden entweder heterogen metallkatalysiert (z.B. mit Pt, Pd, Raney-Nickel, MoO_3/Al_2O_3 usw.)[4] oder homogen katalysiert durch Übergangsmetallkomplexe [4] (z.B. Wilkinson-Katalysator [5,6] $RhCl(P\emptyset_3)_3$).

HYDRIERUNG — DEHYDRIERUNG

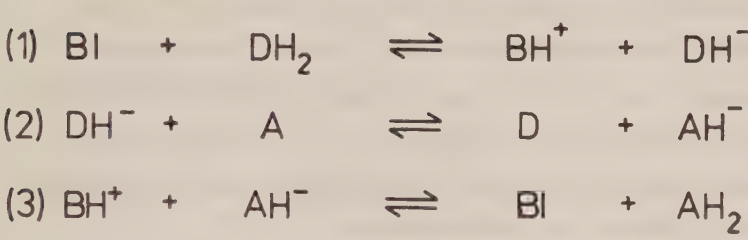
$$A + D[H_2] \rightleftharpoons A[H_2] + D$$

Als Donor D fungiert hierbei ein in verschiedener Weise gestalteter Komplex aus Katalysator und Wasserstoff. Hydrierungen bzw. Dehydrierungen dieser Art sind präparativ sowohl im Laboratorium als auch als industrielle Prozesse außerordentlich wertvoll. Sie sind Gegenstand einer Reihe von Monographien [7,8,9] und Übersichten [10,11,12] und sollen hier nicht näher behandelt werden.

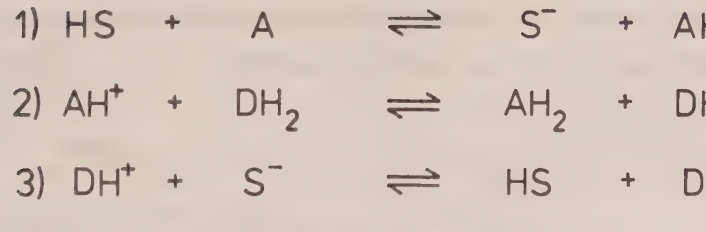
Die Hydridübertragungsreaktion im engeren Sinn (Typ III) ist die Addition bzw. Abstraktion eines Wasserstoffanions, die zwar oft von einer Protonenübertragung begleitet ist, bei der aber nie molekularer Wasserstoff auftritt. Die Reaktionen sind daher meist säure- bzw. base-katalysiert. Deshalb ist das Säure-Base-Verhalten der Reaktionspartner sowie die Wahl des Lösungsmittels ebenso wichtig wie die

Redoxpotentiale von Donor und Acceptor. Die Reaktion läßt sich wie folgt schematisieren:

a) BASENKATALYSE:



b) SÄUREKATALYSE:



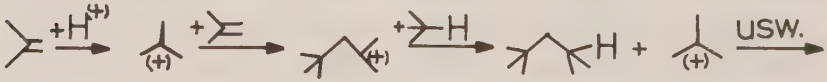
Schema 1: (a) Basen- und (b) säure-katalysierte Hydridübertragungsreaktion (Acceptor A, Donor D, Base B, Säure HS).

Ist der Donor ein Anion und der Acceptor ein Kation, dann besteht die Gesamtreaktion lediglich aus Schritt 2, dem eigentlichen Hydridtransfer.

1.2 Hydridübertragungen in der organischen Chemie

Die Lehrbücher über die Mechanismen organisch-chemischer Reaktionen, z.B. die von Breslow [13], Hine [14] und Badea [15], lassen kaum Zweifel daran, dass es sich bei einer Vielzahl von Standard- und Namensreaktionen in der Tat um Hydridübertragungen handelt. In diesem Zusammenhang werden oftmals cyclische Übergangszustände formuliert, da freie Hydridionen nicht existenzfähig sind. Zur Illustration seien hier einige der signifikantesten Beispiele erwähnt.

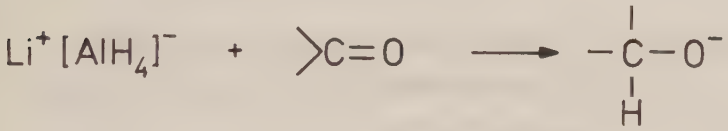
Bei den verschiedenen sauer katalysierten Alkan- und Alken-Isomerisierungen und Oligomerisierungen[3,16,17] spielen sehr wahrscheinlich intra- und intermolekulare Hydridverschiebungen (Typ I) eine Rolle, so z.B. beim Kettenabbruch:



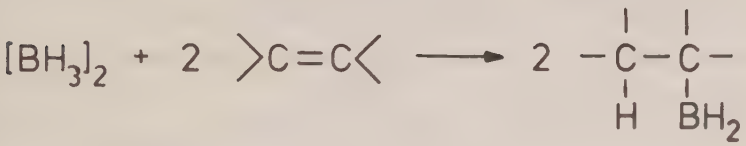
Wird von einem Agens als Donor ein Hydridion auf ein Substrat übertragen, spricht man von einer Hydrierung (Reduktion)[18]. Die wichtigsten Reaktionstypen sind die At-Reduktion mit komplexen Hydriden [19,20] (z.B. $LiAlH_4$ [21,22], $NaBH_4$ u.a.), Reduktionen mit selektiven Reagenzien wie Diisobutylaluminium-hydrid [23], die Hydroborierung [24,25,26,27,28,29] (z.B. mit Diboran [30] oder Thexylboran [31]), Reduktionen mit Ameisen-

säure oder mit deren Derivaten [3] (z.B. die Leuckart-Wallach-Reaktion [32]), die Silan-Reduktion [18] (mit Trifluoressigsäure und Silanen) oder auch die Grignard-Reduktion an sperrigen Substraten [33,34].

AT-REDUKTION

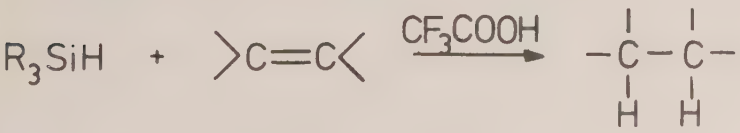


HYDROBORIERUNG

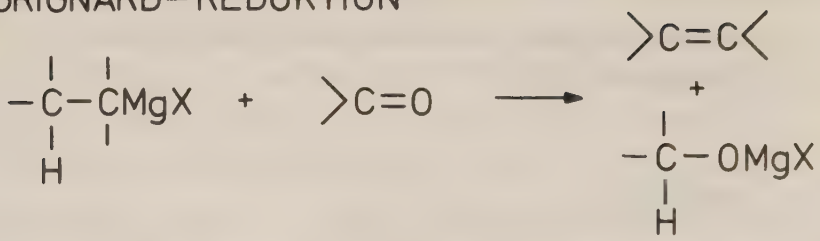


LEUCKART - WALLACH - REAKTION

SILAN-REDUKTION

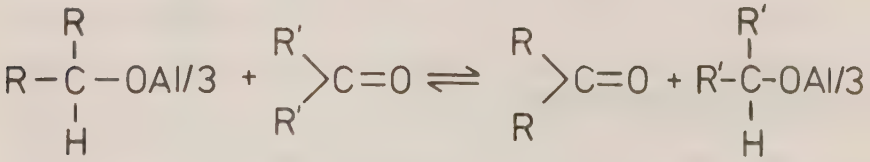


GRIGNARD-REDUKTION

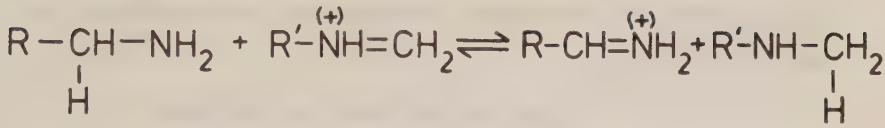


Andere Reaktionen [3] können je nach Reaktionsdurchführung und gewünschtem Produkt als Reduktion oder Oxidation aufgefaßt werden. Dazu gehören die Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion [35] oder Oppenauer-Oxidation [36,37] bzw. ihr Stickstoff-Analogon, die Sommelet-Reaktion [38], die Cannizzaro-Reaktion [39] und die ihr verwandte Claisen-Tischtschenko-Reaktion [39]. Es handelt sich dabei meist um Reaktionen vom Typ (II).

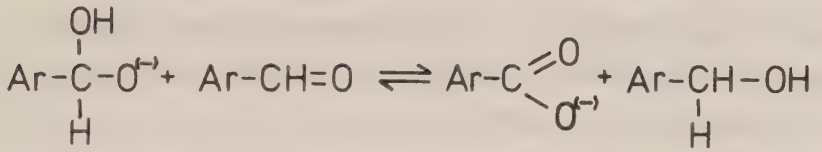
MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY-REDUKTION
OPPENAUER-OXIDATION



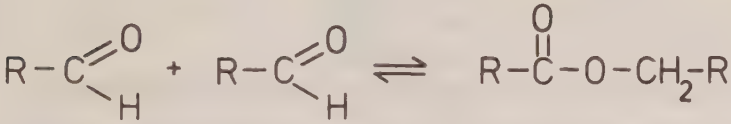
SOMMELET – REAKTION



CANNIZZARO – REAKTION



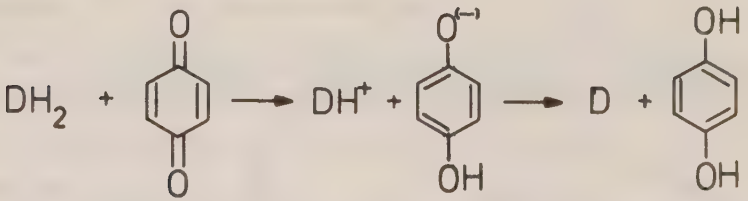
CLAISEN - TISCHTSCHENKO - REAKTION



Schliesslich sind hier noch die oxidativen Dehydrierungen zu nennen, bei denen aus einer Verbindung im ersten Schritt ein Hydridion eliminiert und von einem Agenz, dem Hydrid-acceptor, übernommen wird. Diese Reaktionen sind meist mit der Einführung einer Doppelbindung verbunden, es sei denn

man erhält ein stabiles Carbokation als Produkt. Bisher sind eine Reihe von Agenzien bekannt, die gesättigte bzw. teilweise gesättigte organische Verbindungen zu dehydrieren vermögen [40,4].

Die breiteste Anwendung als Hydridacceptoren haben bisher ohne Zweifel die Chinone [41,42,43,44,45], besonders 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-benzochinon (DDQ)[46], gefunden, z.B. in der Steroid-Chemie [47]). Die Übertragung erfolgt in einem ionischen Zweistufen-Mechanismus; ein Katalysator ist im allgemeinen nicht erforderlich.



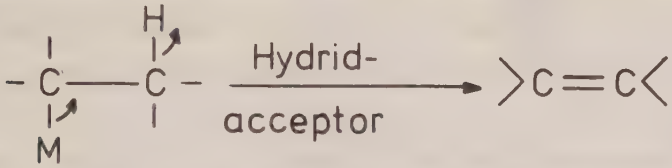
Weitere gebräuchliche Acceptoren sind aktives Mangandioxid MnO_2 [40], Schwefel, Selen [48] und andere Metallderivate [49]. Zuletzt sind als Hydridacceptoren noch die Tritylderivate $Ø_3C^+X^-$ [16, 50,51], die Borane BR_3 [24,25,26,27,28] und sterisch abgeschirmte Carbonylverbindungen [33,34] zu nennen, die meist schon lange bekannt sind, deren synthetisches Potential aber noch längst nicht ausgeschöpft ist. Sie finden erst in den letzten Jahren gesteigertes Interesse und werden von M.T.Reetz[52] und Mitarbeitern im Rahmen von Untersuchungen über Hydrid-

eliminierungen aus Organometallverbindungen und anderen elektronenreichen Verbindungen intensiver untersucht.

1.3 Allgemeines zur Hydrideliminierung

1.3.1 Hydrideliminierungen - präparative Konzepte

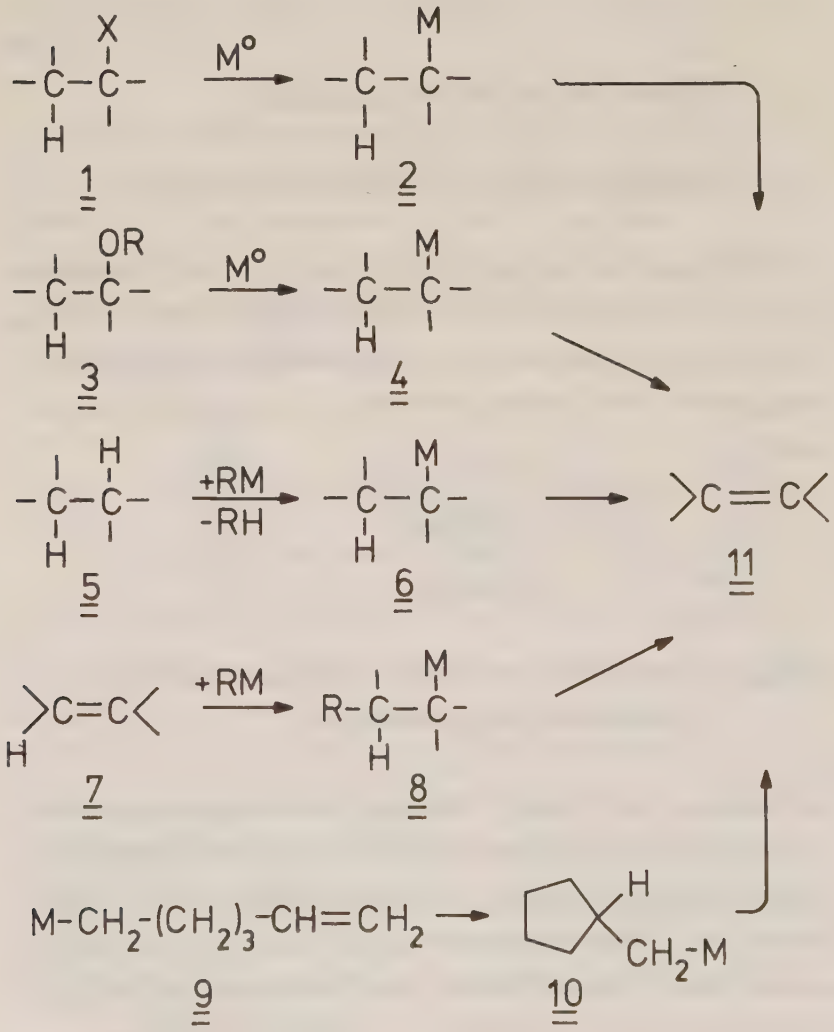
Im Mittelpunkt der von M.T.Reetz vor einiger Zeit begonnenen Arbeiten [52,53,54,55,56,57,58,59,60,61,62,63] steht die Frage, ob sich Hydrideliminierungen aus Organometallverbindungen gemäss Schema 2 allgemein durchführen und präparativ nutzen lassen.



Schema 2: Eliminierung von Metallhydrid aus Organometallverbindungen (M= Li,MgX,K etc.).

Die Reaktion nach Schema 2 ist ohne Verwendung eines Hydridacceptors in speziellen Fällen [64,65] sowie bei der Pyrolyse einiger einfacher Lithium- und Magnesiumalkyle (z.B. n-Butyllithium und n-Butylmagnesiumchlorid)[66] schon früher beobachtet worden, jedoch handelt es sich dabei weder um eine allgemein anwendbare noch um eine präparativ brauchbare Methode.

Die Einführung eines Hydridacceptors sollte diese Nachteile überwinden.

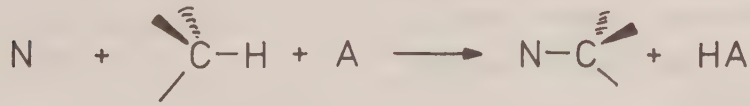


Schema 3: Präparative Möglichkeiten von Hydrideliminierungen aus Organometallverbindungen.

Eine Synthesestrategie nach Schema 2 ist reizvoll, da sich Organometallverbindungen nicht nur durch Halogen-Metall-Austausch (1 → 2), sondern auch durch Etherspaltung (3 → 4), durch Deprotonierung (5 → 6), durch Addition von Metallorganylen an aktivierte Olefine (7 → 8) und in besonderen Fällen sogar durch Umlagerung schon vorhandener Carbanionen (z. B. 9 → 10) darstellen lassen (Schema 3).

Eine sich daran anschließende Hydrideliminierung zu 11 läßt eine Fülle neuer Umfunktionalisierungen möglich erscheinen.

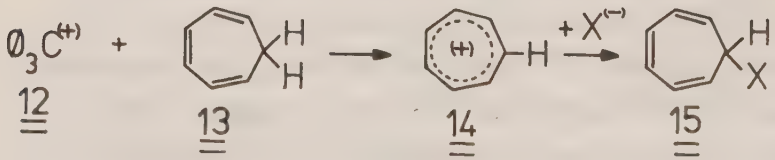
Den Rahmen von Hydrideliminierungen aus Carbanionen etwas überschreitend sind Reaktionsmöglichkeiten, die sich aus folgenden Überlegungen ableiten:
Es gibt eine Vielzahl organisch chemischer Reaktionen, in denen in einem beliebigen Reaktionsschritt ein Anion X^- eventuell unter Beihilfe eines Nucleophils N das reagierende Molekül verläßt. Es wäre nun theoretisch durchaus denkbar, zumindest einige dieser Reaktionen mit X=H in Anwesenheit eines Hydridacceptors durchzuführen.



Schema 4: Nucleophile Substitutionen mit einem Hydridion als Abgangsgruppe (N=Nucleophil, A=Hydridacceptor).

Das Nucleophil N kann dabei ein anderes Molekül oder auch ein Atom mit freiem Elektronenpaar innerhalb des reagierenden Moleküls sein.

Schema 4 legt z.B. die Frage nahe, ob sich einfache nucleophile Substitutionen mit X=H als Abgangsgruppe realisieren lassen. Als S_N-1-analoge Prozesse sind solche Reaktionen an geeigneten Verbindungen schon lange bekannt. So lassen sich viele stabile Carbeniumionen durch Hydridabstraktion aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen darstellen, deren weitere Umsetzung mit Nucleophilen zu den Substitutionsprodukten führt. So vermag z.B. das Trityl-Kation 12 mit Cycloheptatrien 13 unter Hydrideliminierung zum Tropyliumion 14 zu reagieren, das sich mit Nucleophilen wie CN^-, OH^-, H^- etc. zu den substituierten Cycloheptatrienen 15 umsetzt [67,68].



12 13 14 15

Es fragt sich, ob sich Reaktionen dieser Art an anderen Verbindungen, eventuell auch als S_N-2-analoge Prozesse nach Schema 4 verwirklichen lassen.

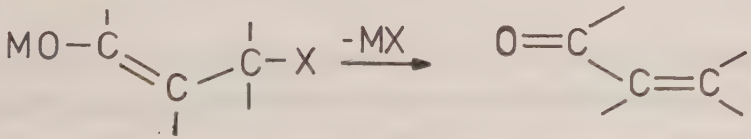
In Analogie zur Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion[35] bzw. Oppenauer-Oxidation[36,37] (vgl. Abschnitt 1.2), die als 1,2-Eliminierung von Metallhydrid aus Alkoholaten aufgefaßt

werden kann, wäre es interessant zu wissen, ob eine Erweiterung der Reaktion zu 1,n-Eliminierungen (n=3,4, etc.) gelingen kann. So würde eine 1,3-Eliminierung aus Alkoholaten zu Epoxiden, eine 1,4-Eliminierung a) bei gesättigten Substraten zu Oxetanen, b) bei 2,3-ungesättigten Alkoholaten (Enolaten) zu α,ß-ungesättigten Carbonylverbindungen führen (vinyloge Oppenauer-Oxidation, Schema 5).

1,3-Eliminierung

1,4-Eliminierung

1,4-Eliminierung aus Enolaten



Schema 5: 1,n-Eliminierungen aus Alkoholaten

a) X=Halogen, b) X=H, M= Metall

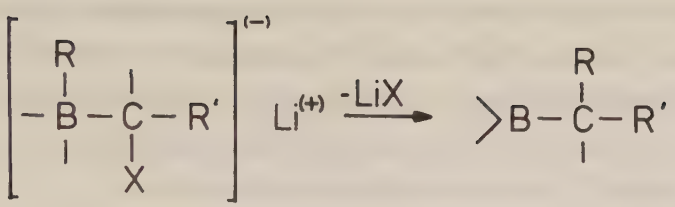
Oxiran- bzw. Oxetan-Synthesen mit X=Halogen stellen die intramolekulare Variante der Williamson'schen Ethersynthese dar und werden seit langem präparativ genutzt [69].

Für den Rahmen der Hydrideliminierungen aus Carbanionen stellt sich nach diesem Ansatz ebenfalls die Frage, ob neben den 1,2-Eliminierungen von Metallhydrid (Schema 2) auch 1,n-Eliminierungen (n=1,3,4 etc.) realisierbar sind (Schema 6).

Schema 6: 1,n-Eliminierungen von MX aus Organometallverbindungen; a) X=H, b) X=Halogen.

Die nach Schema 6 b für $n \geq 3$ resultierenden Cyclisierungen sind seit langem bekannt [70]; gleiches gilt für die zu Carbenen führenden α-Eliminierungen (n=1) nach Schema 6b [71]. Interessanterweise gibt es bereits auch Anhaltspunkte für eine analoge carbenbildende Reaktion mit X=H als Abgangsgruppe [72].

Schließlich seien noch die an Boranat-Komplexen für X-Halogen (Schema 7) verlaufenden inversen Stevens-Umlagerungen erwähnt, die zum Teil ausgezeichnete Möglichkeiten zur C-C-Verknüpfung bieten [25,26,27,28].



Schema 7: Inverse Stevens-Umlagerung an Boranat-Komplexen

Gerade bei diesem Reaktionstypus wäre es nützlich zu wissen, ob sich das austretende Halogenatom durch Wasserstoff ersetzen läßt(vgl. dazu Abschnitt 4).

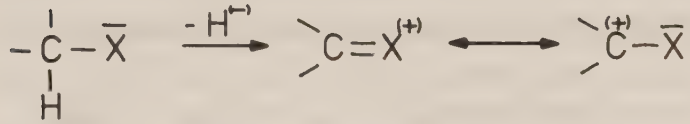
Es ist eine Fülle weiterer Umsetzungen dieser Art denkbar, die z.T. neue, bisher nicht bekannte Reaktionen darstellen oder aber prinzipiell bekannte Reaktionen auf einer niederen Oxidationsstufe des beteiligten Moleküls durchzuführen gestatten.

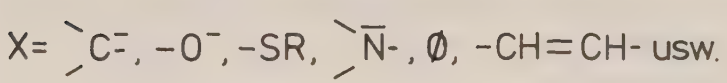
Wendet man sich von den gedanklichen Konzepten deren praktischer Realisierung zu, so besteht das größte Problem in der Wahl eines geeigneten Hydridacceptors bzw. eines geeigneten Donor-Acceptor-Paares.

1.3.2 Das Problem von Donor und Acceptor- Nebenreaktionen

Wie die Beispiele unter 1.2 zeigen, ist als Hydriddonor praktisch jede mehr oder minder gesättigte organische Verbindung geeignet.

Durch Basenkatalyse lassen sich die Donoreigenschaften sehr verbessern. In allen Fällen wird ein Wasserstoffatom als Hydridion übertragen, das in ß-Stellung zu einem negativen Zentrum, zu einem Atom mit freiem Elektronenpaar und/oder zu einer (hyper-) konjugationsfähigen Gruppe steht:





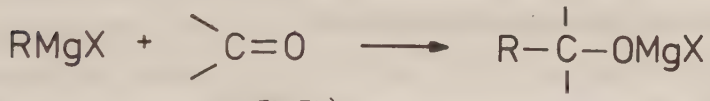
Ein neutraler Donor sollte daher eine positive, ein carbanionischer eine negative Ladung stabilisieren können.

Ein Hydridacceptor ist i.a. eine Elektronenmangelverbindung mit einem potentiell oder aktuell offenen Elektronensextett [3], besonders Carbokationen [16], Verbindungen mit hohem Oxidationspotential wie Chinone, klassische Sextettverbindungen wie Borane oder auch Alkene und Ketone, deren potentielles Sextett leicht durch Säurekatalyse aktiviert werden kann.

Nimmt man für eine bestimmte Umsetzung den Donor als gegeben an, so kommt der Wahl des Hydridacceptors eine besondere Bedeutung zu. Dies wird deutlich, wenn man berücksichtigt,

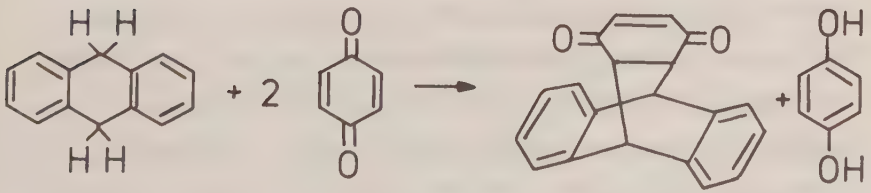
welche Reaktionsmöglichkeiten ein Acceptor außer der Hydridabstraktion je nach seiner eigenen oder der Natur des Substrats besitzt. Es kommen als störende Nebenreaktionen - oft sogar als Hauptreaktion - in Betracht:

a) Additionen, besonders bei carbanionischem Donor und kationischem Acceptor, z.B. die normale Grignard-Addition [33,34]:

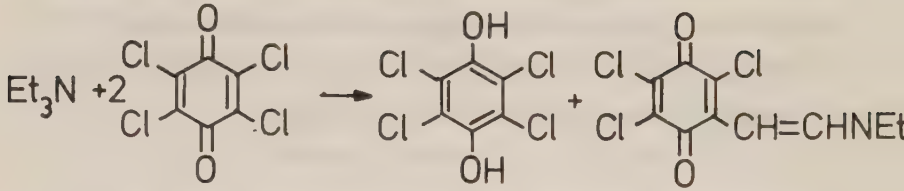


b) At-Komplexbildung [73,74], besonders bei Boranen und anderen Elektronenmangelverbindungen:

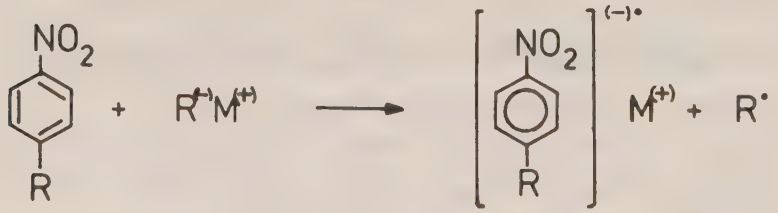
c) Cycloadditionen, besonders die Diels-Alder-Reaktion mit Chinonen als Dienophil [2,43,45,46,47,75]:



d) Substitutionen, z.B. an Chloranil [2]:



e) Elektronentransferreaktionen ohne Wasserstoffverschiebung, besonders bei Acceptoren wie Nitrobenzol [76,77], die als Radikalanionen existenzfähig sind:



Schließlich kommen als Nebenreaktionen noch Umlagerungen (z.B. induziert durch Chinone [46]) in Betracht.

In Anbetracht der Fülle unerwünschter Reaktionsmöglichkeiten zwischen Donor und Acceptor wird klar, daß die sterischen Verhältnisse bei der Hydridübertragung eine ganz wesentliche Rolle spielen. So können z.B. durch den Einsatz sterisch abgeschirmter Acceptoren Additionen (a) bzw. At-Komplexbildungen (b) weitgehend vermieden werden, da sie bevorzugt das am Rande des reaktiven Zentrums lokalisierte Hydridion angreifen. Ergänzen läßt sich dieser Effekt durch die Verwendung sterisch anspruchsvoller Substrate (z.B. sekundäre

und tertiäre Organometallverbindungen). Allerdings kann durch übermäßige sterische Fülle entweder eine Reaktion gänzlich unterbleiben oder zu einem reinen Elektronentransfer entarten.

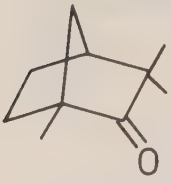
Bedenkt man die Verschiedenartigkeit der zu dehydrierenden Substrate und betrachtet die oben geschilderten Möglichkeiten zu Nebenreaktionen, so erkennt man die Schwierigkeit, den passenden Hydridacceptor zu finden. Es gilt daher eine schmale Bandbreite zur Abstimmung der Reaktionspartner optimal zu nutzen. Die Suche findet noch weitgehend empirisch statt durch Variation weniger geeigneter Acceptoren.

1.4. Bisherige Ergebnisse

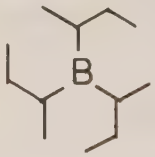
Trotz der oben geschilderten Schwierigkeiten lassen sich durch 1,2-Eliminierungen von Metallhydrid aus Organometallverbindungen eine Reihe brauchbarer Umsetzungen durchführen.

So konnten M.T.Reetz und C.Weis die einfache Grignard-Reduktion, die bislang meist als störend empfunden oder allenfalls als Syntheseweg zu sterisch gehinderten Alkoholen genutzt wurde, mit Fenchon 16 als Hydridacceptor zu einer guten Olefin-Synthese ausbauen [53,54], wobei sogar sterisch nicht gehinderte primäre Grignard-Verbindungen glatt in die entsprechenden Alkene übergehen.

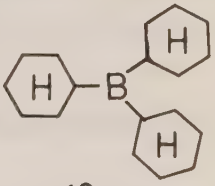
Bei sekundären Metallorganylen wird dabei zum ganz überwiegenden Teil das thermodynamisch instabilere Hofmann-Produkt gebildet. Eine Beschränkung der Reaktion liegt allerdings darin, daß einfache primäre und sekundäre Lithiumalkyle an 16 addieren, die Reaktion also nicht von magnesium- auf lithiumorganische Verbindungen übertragbar ist. Wie andere Untersuchungen zeigen [55], können die Borane 17 und 18 diesen Mangel zumindest für sekundäre Lithiumverbindungen beheben; der Umsatz primärer Lithiumalkyle mit 17 und 18 führt dagegen zu At-Komplexen [73,74].



16

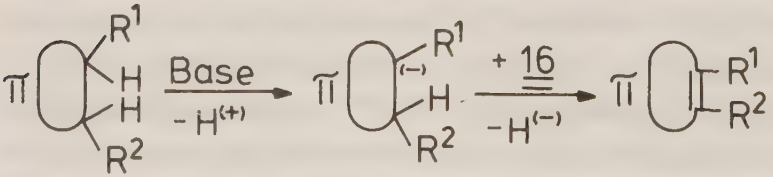


17

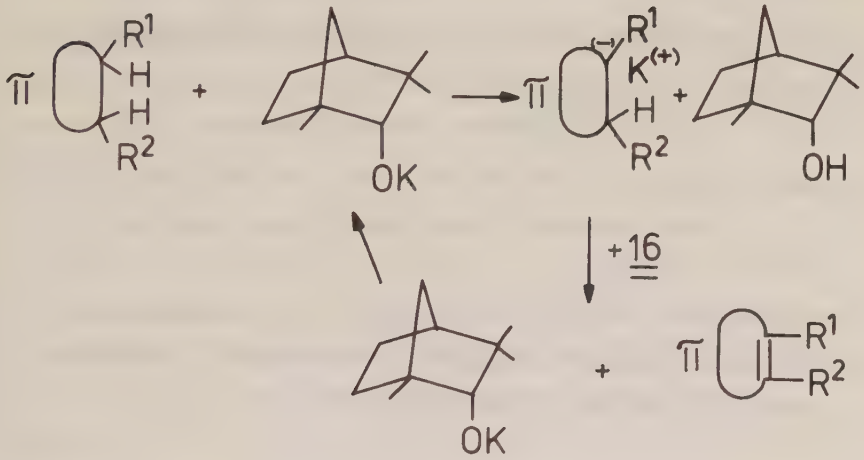


18

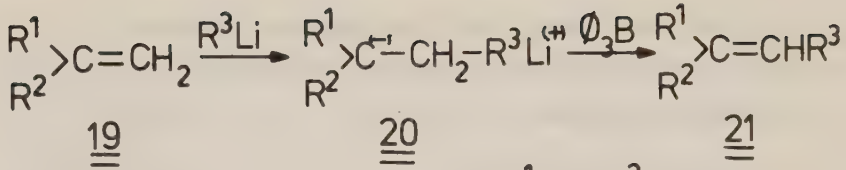
Ein interessantes weiteres Anwendungsgebiet für Fenchon als Hydridacceptor sind die von Meetz und Eibach entwickelten Aromatisierungen von Dihydroaromaten [60,61,62].



die sich bei Verwendung von Kaliumfencholat als Base sogar im Eintopfverfahren mit katalytischen Mengen an Base durchführen lassen.



Aufbauend auf Ergebnisse von Wittig [78] führten Reetz und Schinzer präparativ nützliche Additions-Eliminierungsreaktionen an mehreren 1,1-disubstituierten Ethylenen 19 durch [58,59], die als nucleophile Substitutionen von vinylischen Wasserstoffatomen aufgefaßt werden können. (Schema 8).



19 20 21

a) $R^1 = R^2 = \emptyset$

b) $R^1 = \emptyset$, $R^2 = Si(CH_3)_3$

c) $R^1 = R^2 = Si(CH_3)_3$

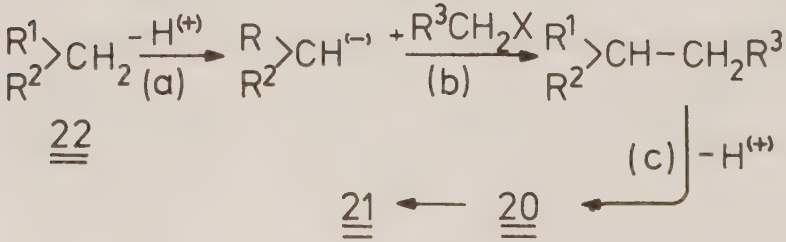
d) $R^1 = \emptyset$, $R^2 = P\emptyset_2$

e) $R^1 = H$, $R^2 = Si(CH_3)_3$

Schema 8: Nucleophile Substitution von Vinyl-H-Atomen durch eine Additions-Eliminierungs-Reaktion.

Durch Variation von R^1 und R^2 bzw. der lithiumorganischen Komponente R^3 können hochsubstituierte Olefine 21 erhalten werden, die sonst nur schwer zugänglich sind.

Ein möglicher anderer Weg zu 21 kann von den disubstituierten Methanen 22 ausgehen. Die Anionen 20 sollten durch Deprotonierung (a), Alkylierung (b) und erneute Deprotonierung (c) zugänglich sein.



Schwierigkeiten dabei bereitet Schritt (c); die Deprotonierung zu 20 ist in präparativ brauchbaren Ausbeuten nur unter Bedingungen möglich, die die anschließende Hydrideliminierung stören [60].

Theoretisch interessant ist die von Reetz und Hübner gefundene Tatsache, daß Hydridabstraktionen sogar aus typischen Elektronenmangelverbindungen wie den Boranen möglich sind [63].

Weitere Arbeiten auf diesem Gebiet wie Hydridabstraktionen aus einfachen Silanen [63], aus Radikalanionen [60], aus α-metallierten Carboxylaten [60], Sulfonen und Sulfoxiden [60] führten nicht zu dem gewünschten Ergebnis, andere sind geplant [79,80].

1.5. Problemstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, durch Hydrideliminierungen an geeigneten Systemen weitere präparative Anwendungsmöglichkeiten für diese Methode zu finden bzw. Grenzen ihrer Anwendbarkeit aufzuzeigen. Als Hydriddonoren sollten dabei nicht nur Organometallverbindungen der ersten beiden Hauptgruppen des Periodensystems dienen (Li, Na, K, Mg), sondern auch z.B. O-silylierte Enolate, und auch "normale", d.h. metallfreie organische Verbindungen.

Weiter sollte anhand von MO-SCF-Rechnungen an einigen einfachen Modellverbindungen versucht werden, die bisher gewonnenen experimentellen Daten theoretisch aufzuhellen. Darüberhinaus sollte geprüft werden, ob die Ergebnisse dieser Rechnungen andere Anwendungen der Methode, wie z. B. Grob'sche Fragmentierungen mit einem Hydridion als Abgangsgruppe, realisierbar erscheinen lassen.

2. MO-SCF-Berechnung einiger einfacher aliphatischer Lithiumverbindungen

2.1 Einleitung

Die Erklärung und Vorhersage der Reaktivität organischer Verbindungen ist in neuerer Zeit durch Modellvorstellungen basierend auf störungstheoretischen Überlegungen wesentlich erleichtert worden [81,82,83,84,85]. Die hauptsächlich von Salem [81], Klopmann [82] und Fukui [85] entwickelten Theorien lassen für die Kontrolle des Reaktionsweges, den zwei Moleküle einschlagen, vor allem zwei Faktoren als wesentlich erscheinen:

1. Die Wechselwirkung zwischen eventuell vorhandenen (Partial-) Ladungen (elektrostatische Wechselwirkung).
2. Die Wechselwirkung zwischen besetzten und unbesetzten Orbitalen der reagierenden Moleküle 1 und 2:
   besetzt (1) - unbesetzt (2)
   unbesetzt (1) - besetzt (2).

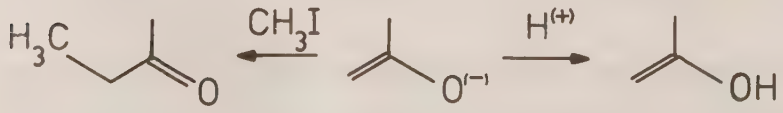
Im zweiten Fall spielen in den meisten Fällen die Wechselwirkungen zwischen dem höchsten besetzten Orbital (HOMO) des einen und dem tiefst liegenden unbesetzten Orbital (LUMO) des anderen Moleküls eine dominierende Rolle.

Je nachdem, welcher der beiden Faktoren überwiegt, spricht man von einer ladungs- bzw. orbitalkontrollierten Reaktion.

Partialladungen und Elektronenpopulationen in den Frontorbitalen können deshalb als Reaktivitätsindices aufgefaßt werden.

In Analogie zu Pearson [86,87] lassen sich Elektrophile und Nucleophile als hart bzw. weich klassifizieren. Dabei sind harte/weiche Elektrophile Partikel mit energetisch hoch/tiefliegenden LUMOs, harte/weiche Nucleophile solche mit tief/hoch-liegenden HOMOs [84]. Es kann gezeigt werden, daß harte Teilchen bevorzugt unter Ladungs- weiche hingegen überwiegend unter Orbitalkontrolle reagieren sollten.

Der Wert dieser Modellvorstellungen beweist sich vor allem in der richtigen qualitativen Vorhersage der Positionsselektivität ambidenter Reagenzien. So wird z.B. für Enolat-Ionen in Übereinstimmung mit dem Experiment vorhergesagt, daß eine Protonierung bevorzugt am Sauerstoff (Ladungskontrolle), eine Alkylierung mit Methyliodid dagegen bevorzugt am α-C-Atom (Orbitalkontrolle) erfolgen sollte [83,84]:



Um im Rahmen dieser Modellvorstellungen Aussagen über die Reaktivität von Lithiumverbindungen gegenüber Elektrophilen und im besonderen gegenüber einem Hydridacceptor machen zu können, muß deren Gesamtladungsverteilung sowie die

Elektronenpopulation im HOMO bekannt sein. Diese Größen sind durch MO-SCF-Rechnungen zugänglich. Als einfachste Modellverbindung wurde zunächst das Ethyllithium in seiner monomeren Form gewählt.
Die Arbeit auf diesem Gebiet wurde schon früher begonnen [55].

2.2. Berechnung des Ethyllithium in der gestaffelten Konformation - Geometrieoptimierung

2.2.1 Gang der Geometrieoptimierung

Von Dietrich [88] liegt eine Strukturanalyse des Ethyllithium in seiner tetrameren Form vor, die zeigt, daß in dieser Form nur recht geringe Abweichungen von der reinen Tetraedergeometrie am Li-tragenden C-Atom auftreten. Darüberhinaus konnte er zeigen, daß die endständige Methylgruppe nahezu gestaffelt zu der CH_2Li-Gruppe steht.
Es ist daher nicht zu erwarten, daß in der monomeren Form größere Abweichungen von der reinen Tetraedergeometrie (wie z. B. in Dilithiumverbindungen [89]) auftreten.

Trotzdem sollte zuerst eine Geometrieoptimierung für das Ethyllithium in seiner gestaffelten Konformation vorgenommen werden. Zu diesem Zweck wurden zunächst der Berechnung die Geometrien A, B, C, D und E zugrunde gelegt. (Abb.1).

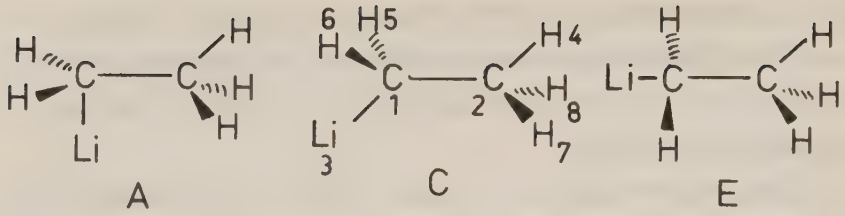


Abb.1: Verschiedene Geometrien für das Ethyllithium

In A befindet sich das Li-Atom unterhalb des durch die Atome C-2, H-5 und H-6 definierten Dreiecks; der Winkel C-2, C-1, Li beträgt 90°. C stellt das Ethyllithium in der reinen (gestaffelten) Tetraederform dar. E besitzt am C-1-Atom eine völlig planare Umgebung; B bzw. D stellen Zwischenstufen zwischen der Tetraederform und A bzw. E dar. Die genauen geometrischen Parameter sowie die für A-E berechneten Energien sind in Tab. 1 angegeben.

Die Berechnung erfolgte nach der ab initio-Methode (Programm GAUSSIAN 70 [90], STO-3G-Basis [91]; R_{C-C} = 1.543 Å [92], R_{C-H} = 1.093 Å [92], R_{C-Li} = 2.01 Å [93]; für die Methylgruppe wurde Tetraedergeometrie angenommen; Tetraederwinkel 109.46°).

Tabelle 1: Energiewerte und geometrische Parameter für die Geometrien A-E [a]

	A	B	C	D	E
Energie (au)	-84.9347	-84.9684	-84.9928	-84.6475	-84.5487
$\sphericalangle C^2C^1Li$	90	99.7	109.46	145	180
$\sphericalangle C^2H^4\text{-}C^1H^5$ [b]	90	75	60	75	90
$\sphericalangle C^2H^4\text{-}C^1H^6$	270	285	300	285	270
$\sphericalangle H^5C^1C^2$	120	114.7	109.46	99.7	90
$\sphericalangle H^6C^1C^2$	120	114.7	109.46	99.7	90

a) Die Nummerierung der Atome erfolgt nach Abb.1; b) $C^2H^4\text{-}C^1H^5$: Diederwinkel zwischen Bindung C^2H^4 und C^1H^5.

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß bezüglich der angegebenen Geometrievariationen in der Tat die tetraedische Form ein Energieminimum darstellt.

Anschließend wurde durch Variation sämtlicher Bindungslängen und -winkel ein Satz optimaler geometrischer Parameter für das Ethyllithium in der gestaffelten Konformation ermittelt. Der Gang der Optimierung geht aus Tabelle 2 hervor.

Tabelle 2: Geometrieoptimierung am Ethyllithium in der gestaffelten Konformation [a)]

	Tetraeder	Variation 1 b,c)	Variation 2	optimierte Form
Energie (au)	-84.9928			-84.9959
R_{C^1-Li}	2.01	2.05(0.05)		2.03(0.05)
$R_{C^2-C^1}$	1.543		1.557(0.1)	1.557
$R_{C^1-H^5(H^6)}$	1.093		1.087(0.05)	1.087
$R_{C^2-H^4}$	1.093		1.091(0.1)	1.091
$R_{C^2-H^7(H^8)}$	1.093		1.083(0.1)	1.083
$\sphericalangle C^2C^1Li$	109.46	114.72(1)		116.8(0.2)
$\sphericalangle C^2C^1H^5(H^6)$	109.46	109.14(1)		107.6(1)
$\sphericalangle C^1C^2H^4$	109.46		111.5(4)	111.5
$\sphericalangle C^1C^2H^7(H^8)$	109.46		111.6(4)	111.6
$\sphericalangle C^1H^5-C^2H^4$	300	303.7(5)		303.9(0.2)
$\sphericalangle C^1H^6-C^2H^4$	60	56.3(5)		56.1(0.2)
$\sphericalangle C^1Li-C^2H^7$	300		299.8(4)	299.8
$\sphericalangle C^1Li-C^2H^8$	60		60.2(4)	60.2
$\sphericalangle H^5C^1H^6$				104.5 [d)]
$\sphericalangle C^1Li-C^2H^4$	180			180
μ(D)	4.329			4.499

a) Numerierung der Atome lt. Abb. 1; b) die Variationen wurden nicht simultan, sondern nacheinander durchgeführt; c) die Zahlen in Klammern geben die Beträge an, um die der Ausgangswert verändert wurde; d) berechnet aus CH-Bindungslängen und Abstand H^5-H^6.

2.2.2 Diskussion

Die erhaltenen optimierten geometrischen Parameter (Tab.2) für die CH_2Li-Gruppe stehen in guter Übereinstimmung mit denen, die Streitwieser für das Methyllithium mit verfeinerten Basissätzen erhält [95]. Zu einem ganz analogen Ergebnis kommt P. v. R. Schleyer [94].

Interessant ist, daß die drei H-Atome der ß-ständigen Methylgruppe nicht äquivalent sind. Die C-2 - H-4-Bindung ist mit 1.091 Å etwas länger als die aller anderen C-H-Bindungen, wodurch die erhöhte Reaktivität gerade dieses ß-ständigen Wasserstoffatoms deutlich zum Ausdruck kommt; ein analoges Ergebnis erhält Streitwieser für das Ethylanion [96].

Die Verlängerung der C-2 - H-4-Bindung sollte zwar prinzipiell einer experimentellen Prüfung zugänglich sein, es darf allerdings bezweifelt werden, ob der Nachweis von Längenunterschieden dieser Größenordnung (0.004-0.007 Å) noch gelingen kann.

Ohne Anwendung des unter 2.1 kurz erwähnten störungstheoretischen Modells kann schon aus den optimierten geometrischen Parametern eine Aussage über die Reaktivität des Ethyllithium gegenüber einem Hydridacceptor gemacht werden: Das am schwächsten gebundene H-4-Atom (größte Bindungslänge) sollte abstrahiert werden, ein Ergebnis, das mit der experimentellen Erfahrung übereinstimmt. Allerdings sind Geometrieoptimierungen recht aufwendig, zumal mit jedem hinzukommenden Atom prinzipiell drei weitere Parameter variiert werden müssen. Das störungstheoretische Reaktivitätsmodell erlaubt dagegen Aussagen allein aus der leichter zugäng-

lichen Ladungsverteilung und der Elektronenpopulation in den Frontorbitalen eines Moleküls. Zur weiteren Diskussion der Reaktivität von Lithiumalkylen wurde deshalb dieser Weg gewählt. Die nur geringe Energiedifferenz zwischen der optimierten und der nicht optimierten Form (8.13 kJ/mol, 1.94 kcal/mol) rechtfertigt außerdem die Verwendung von Standardgeometrien bei weiteren Rechnungen.

2.3 Vergleich der gestaffelten und der ekliptischen Konformation des Ethyllithium - der syn/anti-Eliminierungsmodus

2.3.1 Vergleich der Ergebnisse für beide Konformationen

Zum Vergleich mit der gestaffelten Konformation wurde das Ethyllithium unter Verwendung der Standardbindungslängen und reiner Tetraedergeometrie in der ekliptischen Konformation berechnet. In Tabelle 3 sind für beide Konformationen die Gesamtenergien und die Dipolmomente angegeben.

Tabelle 3: Energie und Dipolmoment für das Ethyllithium in der gestaffelten und ekliptischen Konformation

	gestaffelt	ekliptisch
Energie (au)	-84.9926	-84.98639
μ (D)	4.329	4.311

Die Energiedifferenz zwischen beiden Konformationen stimmt mit 0.0062 au (= 3.90 kcal/mol oder 16.32 kJ/mol) gut mit dem mit verfeinerten Basissätzen erhaltenen Wert (3.29 kcal/mol) überein [94].

2.3.2 Berechnung der Ladungsverteilung nach Mulliken-Netto-Atom-Populationen als Reaktivitätsindices

Die Mulliken'sche Populationsanalyse [97] ergibt für die Ethyllithiumverbindung die in Tabelle 4 angegebenen Brutto-, Netto-Atompopulationen und Ladungen.

Tabelle 4: Brutto-,Netto-Atompopulationen und Atomladungen im Ethyllithium

Atom-Nr. [a]	EtLi gestaffelt [b,c]			EtLi ekliptisch		
	BP	NP	L	BP	NP	L
C - 1	6.1542	4.7849	-0.1542	6.1599	4.7926	-0.1599
C - 2	6.1628	4.7346	-0.1628	6.1635	4.7381	-0.1635
Li- 3	2.8381	2.6790	0.1618	2.8351	2.6737	0.1649
H - 4	0.9670	0.6576	0.0329	0.9696	0.675	0.0304
H - 5	0.9759	0.6746	0.0241	0.9751	0.6749	0.0249
H - 6	0.9759	0.6746	0.0241	0.9751	0.6749	0.0249
H - 7	0.9629	0.6542	0.0371	0.9607	0.6463	0.0393
H - 8	0.9629	0.6542	0.0371	0.9607	0.6463	0.0393

a) Numerierung lt. Abb. 2; b) BP: Brutto-Atom-Population, NP: Netto-Atompopulation, L: Ladung; c) Rechnung unter Verwendung reiner Tetraedergeometrie, keine Optimierung.

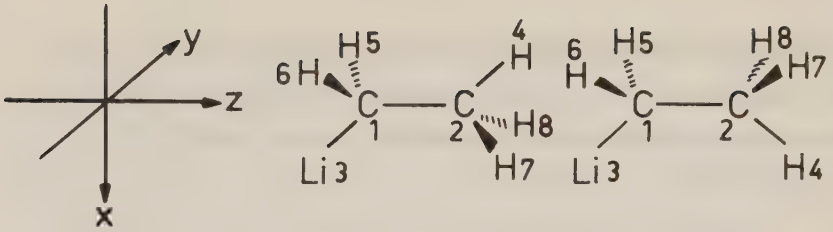


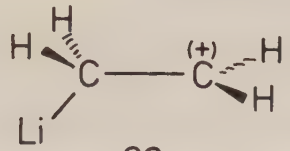
Abb. 2: Ethyllithium in der gestaffelten und ekliptischen Konformation

Die Interpretation dieser Daten führt zunächst zu folgenden Ergebnissen (gültig für beide Konformationen):

1) Das zum Lithium ß-ständige C-2-Atom trägt eine größere negative Ladung als das α-ständige C-1-Atom.
2) Die Kohlenstoff - Lithium - Bindung sollte einen überwiegend kovalenten Charakter haben (geringe Ladungstrennung).
3) Die H-Atome müssen in Anbetracht ihrer Partialladungen in drei Gruppen eingeteilt werden. Die Wasserstoffatome an dem C-1 Atom besitzen den größten Hydridcharakter, insofern sie die geringste Partialladung tragen. Das H-4-Atom, das syn- bzw. anti-periplanar zum Lithium liegt, ist etwas mehr positiviert, aber deutlich weniger als die beiden anderen ß-ständigen H-Atome. Sämtliche Wasserstoffatome sind erheblich weniger positiv geladen als im neutralen Ethan [98].

Die unter 1) aufgeführte Ladungsverteilung zwischen den

beiden C-Atomen überrascht zunächst. Sie ist der Ausdruck eines ausgeprägten ß-Effektes von C-Li-Bindungen. So finden Schleyer et. al. bei der Berechnung des Kations 23 eine



23

Stabilisierung gegenüber dem Ethyl-Kation von etwa 88 kcal/mol (368 kJ/mol) [99], eine Tatsache, die allgemein für verschiedene Metall-Kohlenstoff-Bindungen auch experimentell belegt ist [100]. In Analogie dazu findet Streitwieser bei der Berechnung des Vinyl-Anions [101] eine beträchtliche Ladungsverschiebung zum benachbarten C-Atom. Auch die Verlängerung der C-2 - H-4-Bindung im Ethyllithium (vgl. Abschn. 2.2) und der zum freien Elektronenpaar im Ethylanion antiperiplanaren C-H-Bindung [96] ist Ausdruck eines solchen ß-Effektes.

Allerdings kann sowohl die absolute Größe der Partialladungen an den beiden C-Atomen als auch die Tatsache, daß die negative Ladung an C-2 größer ist als an C-1 durchaus ein Artefakt des Basissatzes und/oder der Mulliken'schen Populationsanalyse sein. Besonders Streitwieser [95] hat auf die Problematik bei der Anwendung dieser Populationsanalyse auf polare Verbindungen, insbesondere Lithiumverbindungen, hingewiesen. Das ist von erheblicher Bedeutung bei der Diskussion, ob die

Kohlenstoff-Lithium-Bindung überwiegend ionischen oder kovalenten Charakter besitzt. Die eigenen Ergebnisse stehen zwar in guter Übereinstimmung mit anderen ab-initio-Resultaten, die für das Methyllithium [102, 103, 104] erhalten wurden, die aber die Populationsanalyse ebenfalls nach Mulliken vornehmen. Streitwieser [95] verwendet die Elektronendichte längs der Kern-Kern-Verbindungslinie als Kriterium für den ionischen bzw. kovalenten Charakter einer Bindung und findet einen sehr hohen ionischen Anteil in der C-Li-Bindung. Experimentelle Ergebnisse deuten zwar überwiegend auf Kovalenz dieser Bindung in den oligomeren Formen hin [105,106], Andrews [107] aber findet durch IR-Untersuchungen an monomerem Methyllithium in einer Argonmatrix einen hohen ionischen Bindungsanteil zwischen Kohlenstoff und Lithium, so daß auch von der experimentellen Seite her noch keine absolute Klarheit zu bestehen scheint.

Auf diese Problematik soll hier nicht näher eingegangen werden. Für den Rahmen dieser Arbeit ist es allein relevant, Größen für die Ladungsverteilung zu finden, die als Reaktivitätsindices für die Positionsselektivität in einer ladungskontrollierten Reaktion dienen können.
Da die Mängel der Populationsanalyse nach Mulliken hauptsächlich in der Überlappungspopulation zu suchen sind [95], die Brutto-Atom-Population sich aber aus der Summe von

Netto-Atom-Population und Überlappungspopulationen zusammensetzt [97], werden in Analogie zu Fukui [85,108] die Netto-Atom-Populationen als Reaktivitätsindices verwendet.

Die Verwendung dieser Reaktivitätsindices erlaubt in der Tat die Aussage, daß ein elektrophiler Angriff in einer ladungskontrollierten Reaktion am C-1-Atom des Ethyllithium erfolgen sollte.
Für den Angriff eines Hydridacceptors wird nach diesem Modell für die gestaffelte Konformation ein Angriff an den α-H-Atomen vorhergesagt; für die ekliptische Konformation sind die Nettopopulationen für die α-H-Atome und das H-4-Atom praktisch gleich groß, sodaß in diesem Fall die Entscheidung zwischen einer α- bzw. ß-Eliminierung offen bleiben muß. Ladungen und Bruttopopulationen weisen für die gestaffelte Konformation in die gleiche Richtung; für die ekliptische Konformation ergibt sich danach auch eine Bevorzugung der α-Eliminierung.

Da zu Olefinen führende Hydrideliminierungen aus Organometallverbindungen aber eindeutig ß-Eliminierungen darstellen, (vgl. dazu z. B. Arbeiten von Reutov et. al. an Quecksilberalkylen [109] und von Morrison zur Grignard-Reduktion[112]) ver-

mag die Gesamtladungsverteilung die Positionsspezifität des Angriffs eines Hydridacceptors nicht zu erklären.

2.3.3 Elektronenverteilung im HOMO des Ethyllithium

Als weitere Indices der unter 2.1 kurz skizzierten Theorie der chemischen Reaktivität dienen die Elektronendichten in den Frontorbitalen. Für die Vorhersage der Angriffsposition eines Elektrophils an einem Nucleophil ist dabei das HOMO des Nucleophils von besonderer Bedeutung.

In Tabelle 5 sind für das Ethyllithium in der gestaffelten und der ekliptischen Konformation die Koeffizienten der Atomorbitale für das HOMO zusammengefaßt.

Tabelle 5: Koeffizienten des HOMOs im Ethyllithium (gestaffelt und ekliptisch)

Atom-Nr. a)	Atom	Basis-orbital	Koeffizient b) EtLi gestaffelt	EtLi ekliptisch
1	C	1s	-3.6482D-2	3.6550D-2
1	C	2s	0.1076	-0.10804
1	C	$2p_x$	0.6026	-0.6091
1	C	$2p_y$	-0.3144D-12	2.2385D-9
1	C	$2p_z$	-0.1920	0.1899
2	C	1s	2.1395D-2	-2.0920D-2
2	C	2s	-0.1034	0.1008
2	C	$2p_x$	-0.1319	0.1376
2	C	$2p_y$	-9.1346D-14	-3.35155D-10
2	C	$2p_z$	0.1073	-0.1070
3	Li	1s	-0.1729	0.1706
3	Li	2s	0.5025	-0.4959
3	Li	$2p_x$	-0.2791	0.2868
3	Li	$2p_y$	-4.3313D-12	5.3159D-10
3	Li	$2p_z$	7.0439D-02	-5.4961D-2
4	H	1s	0.2228	0.2059
5	H	1s	-0.16075	0.1608
6	H	1s	-0.16075	0.1608
7	H	1s	-9.8087D-2	-0.1156
8	H	1s	-9.8087D-2	-0.1156

a) Numerierung lt. Abb. 2 b) $xD-y = x \cdot 10^{-y}$

Für die Elektronendichte ϱ im Basisorbital t eines MOs i gilt:

$$\varrho_t^{(i)} = p_t^{(i)} + v_t^{(i)}$$

$$p_t^{(i)} = 2\,(c_t^{(i)})^2 \qquad v_t^{(i)} = 2 \sum_{t \neq t'} c_t^{(i)} c_{t'}^{(i)} S_{tt'}$$

$c_t^{(i)}$, $c_{t'}^{(i)}$: Koeffizienten, mit denen die Basisorbitale t und t' in das i-te MO eingehen.

$S_{tt'}$: Überlappungsintegral zwischen den Basisorbitalen t und t'.

Fukui schlägt vor, den valenz-inaktiven Teil $p_t^{(i)}$ der Elektronenpopulation eines MOs als Reaktivitätsindex zu verwenden [108]. Wie ersichtlich gehen die $p_t^{(i)}$-Werte aus den Koeffizienten durch Quadrieren und Multiplikation mit zwei hervor, sie zeigen also die gleichen Abstufungen untereinander wie die Beträge der Koeffizienten, die deshalb für qualitative Aussagen ebenso gut als Maß für die Reaktivität dienen können.
Zusammen mit den Koeffizienten sind die $p_t^{(i)}$-Werte des HOMOs für die H-Atome des Ethyllithium in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: Anteile der H-Atome am HOMO des Ethyllithium

Atom-Nr.[a]	gestaffelt		ekliptisch	
	$c_t^{(HOMO)}$	$p_t^{(HOMO)}$	$c_t^{(HOMO)}$	$p_t^{(HOMO)}$
4	0.2228	0.0992	-0.2059	0.0847
5	-0.16075	0.0516	0.1608	0.0517
6	-0.16075	0.0516	0.1608	0.0517
7	-0.098	0.0192	0.1156	0.0267
8	-0.098	0.0192	0.1156	0.0267

a) Numerierung der Atome nach Abb. 2.

Die Tabellen 5 und 6 zeigen folgende Reihe abnehmender Elektronendichten im HOMO:

C-1 > Li > C-2 > H-4 > H-5, H-6 > H-7, H-8

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß ein elektrophiler Angriff an einem Nucleophil am Ort der größten Elektronendichte im HOMO stattfinden sollte (Orbitalkontrolle), folgt aus dieser Reihenfolge wieder ein Angriff am C-1-Atom. Ladungs- und Orbitalkontrolle weisen somit in die gleiche Richtung, was als mögliche Erklärung dafür angesehen werden kann, daß Lithiumalkyle gleich rasch mit harten (z. B. H^+) und weichen (z. B. $\text{Ø}CH_2$-Br) Elektrophilen reagieren.

Kann der elektrophile Angriff z. B. aus sterischen Gründen nicht am zentralen C-Atom, sondern nur an der Peripherie des Moleküls erfolgen, so sollte er gemäß der obigen Reihenfolge am Li-Atom stattfinden. Sämtliche H-Atome weisen eine geringere Elektronendichte im HOMO auf, wobei allerdings im Gegensatz zu der Ladungsverteilung das H-4-Atom eindeutig bevorzugt ist (Abb.3). Wie entsprechende Rechnungen zeigen [110], tritt der gleiche Effekt auch im Dimeren des Ethyllithium auf.

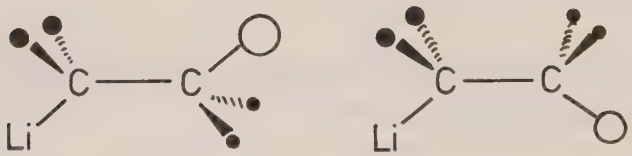


Abb. 3: Elektronenpopulation an den H-Atomen im HOMO des Ethyllithium (schematisch)

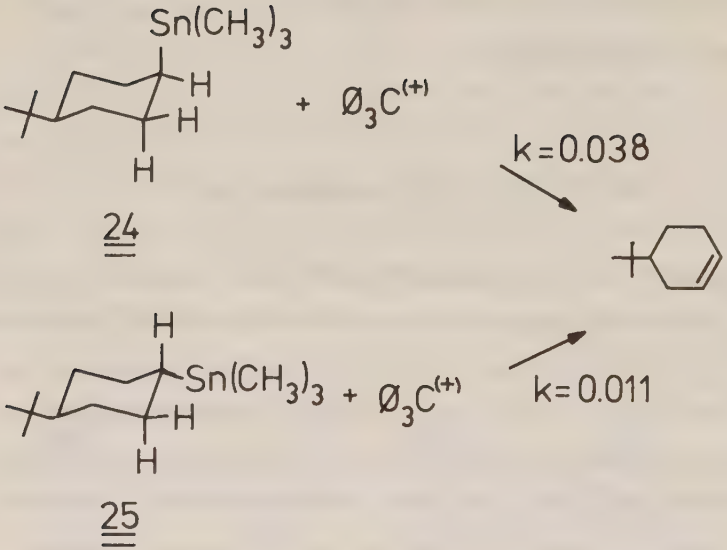
Die Hydrideliminierung aus der ß-Position der Organometallverbindung läßt sich somit verstehen, wenn man ein Wechselspiel zwischen Orbital- und Ladungskontrolle annimmt, insofern letztere den Angriff des Elektrophils am positivierten Li-Atom abweist. Die Positionsspezifität der Hydrideliminierung korreliert dann mit der Elektronendichte an den H-Atomen im HOMO der Organometallverbindung. Für Hydridabstraktionen aus Lithiumorganylen sollte demnach die Elektronenpopulation im HOMO den entscheidenden Reaktivitätsindex darstellen.

Auf dieser Voraussetzung basieren alle weiteren Aussagen über die Reaktivität von Lithiumverbindungen gegenüber einem Hydridacceptor.

2.3.4 Der syn/anti - Eliminierungsmodus

Aus Abb. 3 und den Tabellen 5 und 6 geht eindeutig hervor, daß die Elektronenpopulation im HOMO am H-4-Atom in der gestaffelten Konformation deutlich größer ist als in der ekliptischen. Da der Ort der größten Elektronendichte bevorzugt angegriffen werden sollte und außerdem die beiden Konformeren leicht ineinander überführbar sind (Rotationsbarriere 3.9 kcal/mol), ist ein anti-Eliminierungsmodus zu erwarten.

Die experimentelle Bestätigung dieser Aussage fällt schwer, da Lithiumverbindungen im allgemeinen konfigurativ nicht stabil sind. Allerdings sind entsprechende Untersuchungen an zinnorganischen Verbindungen bekannt. So reagiert die Zinnverbindung 24 etwa dreimal so schnell mit dem Trityl-Kation unter Hydridabstraktion wie 25 [111], woraus auf einen bevorzugten anti-Eliminierungsmodus geschlossen werden kann. Da die Ergebnisse der eigenen Arbeit nicht auf Lithiumalkyle beschränkt, sondern in qualitativer Weise auf andere Metallorganyle übertragbar sein sollten, stellt diese Tatsache eine eindrucksvolle Bestätigung des zugrunde liegenden Reaktivitätsmodells dar.



Morrison [112] fand zwar für die Grignard-Reduktion an 2-exo-Norbornylmagnesiumbromid einen syn-Modus, was aber einen Sonderfall darstellen dürfte. So verlaufen auch konzertierte baseninduzierte HX-Eliminierungen am 2-Norbornylsystem nach einem syn-Modus und sind damit nicht repräsentativ [113].

2.4 Berechnung des 2-Butyllithium - die Hofmann/Saytzeff-Problematik und das E/Z-Verhältnis

Bei der Hydrideliminierung aus sekundären Lithiumverbindungen können sowohl die thermodynamisch begünstigten E- und Z-2-

Olefine (Saytzeff) als auch das endständige Hofmann-Olefin gebildet werden:

Der angreifende Acceptor hat dabei die Wahl zwischen zwei zum Lithium ß-ständigen, anti-periplanar liegenden Wasserstoffatomen. Zur Prüfung dieser Frage wurde das 2-Butyllithium als kleinstmögliche Modellverbindung in der voll gestaffelten transoiden und cisoiden Konformation berechnet (Abb. 4).

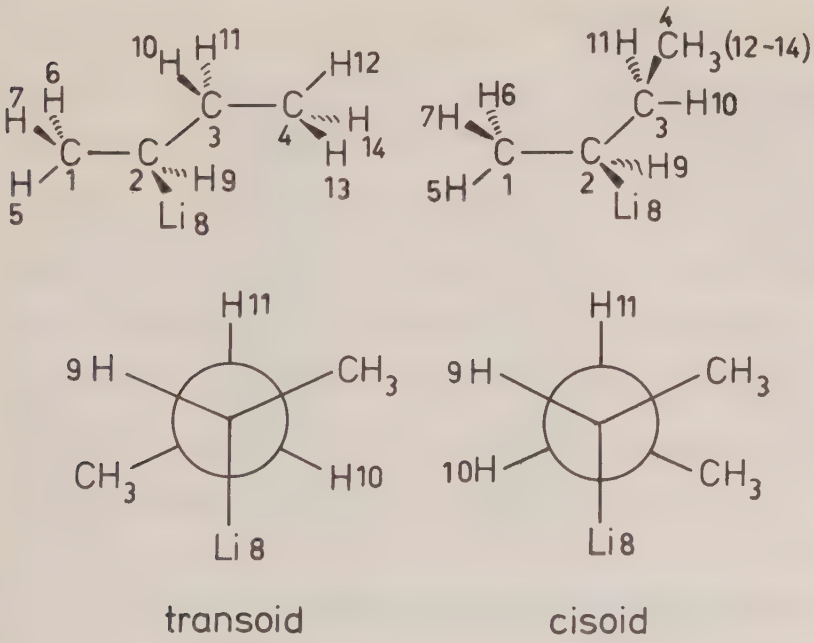


Abb.4: 2-Butyllithium (voll gestaffelt) in der transoiden und cisoiden Konformation

Es wurden folgende Energie- und Dipol-Werte erhalten:

	transoid	cisoid
Energie (au)	- 162.1476	- 162.1438
μ (D)	4.42	4.38

Die p_t - Werte für die H-Atome im HOMO sind für beide Konformationen in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: $p_t^{(HOMO)}$-Werte für die H-Atome des 2-Butyllithium in der transoiden und cisoiden Konformation

H-Atom Nr.[a)]	cisoid	transoid
5	0.0137	0.0143
6	0.0882	0.0892
7	0.0180	0.0183
9	0.0586	0.0616
10	0.0131	0.0178
11	0.0741	0.0729
12	0.0007	0.0010
13	0.0004	0.0002
14	0.0002	0.0008

a) Bezeichnung der H-Atome nach Abb. 4

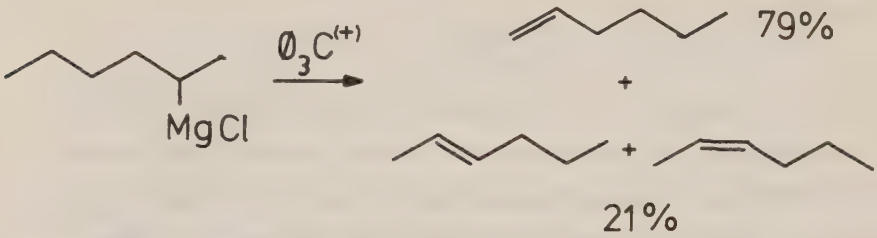
Nach der Tabelle 7 nimmt die Reaktivität gegenüber einem

Hydridacceptor in beiden Konformationen in der Reihe

H-6 > H-11 > H-9

ab,wobei H-6 an der ß-ständigen Methylgruppe, H-11 an der ß-ständigen Methylengruppe und H-9 am Li-tragenden C-Atom gebunden ist. Es ergibt sich damit wieder eine Präferenz für die ß-Eliminierung. Die Werte für H-6 und H-11 lassen darüberhinaus eine deutliche Bevorzugung des Angriffs an der ß-ständigen Methylgruppe erkennen, der zum thermodynamisch instabileren Hofmann-Olefin führt.
Die von Reetz et. al. bislang durchgeführten Umsetzungen von sekundären Organometallverbindungen mit verschiedenen Hydridacceptoren bestätigen diese Aussage in ausgezeichneter Weise[52]. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß zur Erlangung guter Gesamtausbeuten sterisch gehinderte Elektrophile als Hydridacceptoren eingesetzt wurden (z. B. Fenchon). Die erhaltenen Verhältnisse von Hofmann-Saytzeff-Produkten sind also sicherlich nicht nur Ausdruck unterschiedlicher elektronischer Reaktivität der beiden ß-ständigen H-Atome, sondern auch auf die sterische Hinderung des Angriffs an der Methylengruppe zurückzuführen. Besondere Beachtung sollten aber die mit dem Trityl-Kation als Hydridacceptor erzielten Selektivitäten erhalten.

So führt die Umsetzung von 2-Hexylmagnesiumchlorid mit diesem Kation zu fast 80% Hofmann-Olefin [55]:



Sterische Faktoren sollten dabei keine dominierende Rolle spielen, da bei Behinderung des Angriffs am zentralen C-Atom des Kations die Möglichkeit der Reaktion am sterisch weniger abgeschirmten para-C-Atom eines Phenylringes besteht. Es ist daher zu erwarten, dass der Einsatz eines sterisch nicht gehinderten Hydridacceptors (bei einer dann geringen Gesamtolefinausbeute) ebenfalls zur bevorzugten Bildung des Hofmann-Olefins führen sollte.

Die Diskussion des zu erwartenden Verhältnisses der E/Z-Isomeren kann durch Vergleich der beiden Konformationen des 2-Butyllithiums geschehen; diese Konformationen sind die günstigsten, aus denen eine anti-Eliminierung möglich ist; die Eliminierung von Lithiumhydrid in einer mehr oder minder konzertierten Weise sollte aus der transoiden Form zum E-, die aus der cisoiden Form zum Z-Olefin führen (Abb. 4).

Wie aus Tabelle 6 hervorgeht, sind die Reaktivitätsindices am relevanten H-11-Atom etwa gleich groß. Von diesem elektronischen Gesichtspunkt her wäre demnach keine Präferenz für eines der Isomeren gegeben.

Experimentelle Ergebnisse zeigen allerdings [52], daß in allen relevanten Fällen das E-Olefin zu einem erheblich größeren Teil gebildet wird, eine Tatsache, die somit nicht auf die Elektronenverteilung im Frontorbital der Ausgangsverbindung zurückzuführen ist.
Eine mögliche Erklärung für das Versagen des Reaktivitätsmodells bei diesem Problem ist die Tatsache, daß die Eliminierung von Lithiumhydrid aus dem Metallorganyl nicht konzertiert erfolgen muß. Wird eine Zwischenstufe durchlaufen, so sollte das E/Z-Verhältnis in erster Linie von den Eigenschaften dieser Zwischenstufe abhängen und nicht so sehr von den elektronischen Verhältnissen der Ausgangsverbindung.

Eine zweite mögliche Erklärung beruht auf einer grundsätzlichen Beschränkung des zugrunde liegenden storungstheoretischen Reaktivitätsmodells.
Die Größe der Elektronendichte in den Frontorbitalen ist danach ein Maß für die Energieänderung bei beginnender Wechselwirkung der reagierenden Spezies, sie erlaubt Aussagen über die Anfangssteigung der Potentialkurve einer Reaktion, die ihrerseits die Abschätzung der relativen Lage verschiedener Übergangszustände ermöglicht (non crossing rule) [84,83]; d. h. die zu verschiedenen Produkten führenden Reaktionswege A und B (Abb. 5) müssen schon am Anfang der Wechselwirkung unterscheidbar sein ; Entscheidungen, die bei gleicher anfänglicher Wechselwirkung erst später auf der Reaktionskoordinate fallen

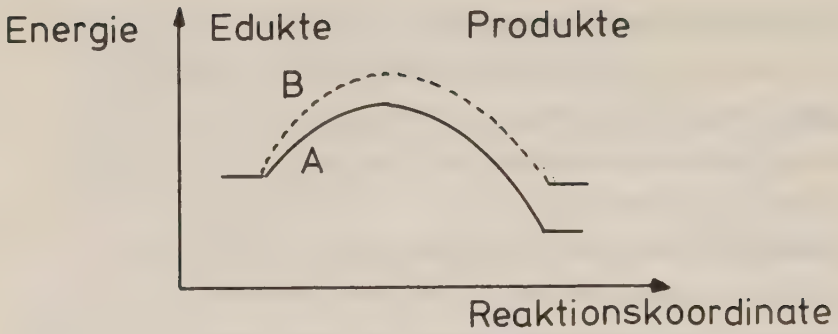


Abb.5: Potentialkurven zweier verschiedener Reaktionswege

(nahe oder im Übergangszustand) können durch dieses Modell nicht erklärt werden.

Für den Fall von baseninduzierten HX-Eliminierungen hat nun Bunnett [114] nachgewiesen, daß das E/Z-Verhältnis der entstehenden Olefine in sehr empfindlichem Maße von den Eigenschaften des Übergangszustandes abhängig ist, daß also offensichtlich erst im Übergangszustand selbst die Entscheidung zugunsten des cis- bzw. trans-Olefins fällt.

Da analoge Überlegungen auch für Eliminierungen von Metallhydrid gelten dürften, ist das Versagen des störungstheoretischen Modells bei der Vorhersage des E/Z-Verhältnisses verständlich.

Diese Erklärung schließt die zuerst gegebene (Mehrstufenreaktion) mit ein, gilt aber auch für konzertierte Reaktionen.

2.5 1,3-Eliminierungen

Zur Prüfung der Frage, ob neben den normalen 1;2-Eliminierungen von Metallhydrid aus Organometallverbindungen auch die entsprechenden, zu Cyclopropanen führenden 1,3-Eliminierungen möglich sind, wurde das 2-Butyllithium in den in Abb. 6 angegebenen Konformationen berechnet.

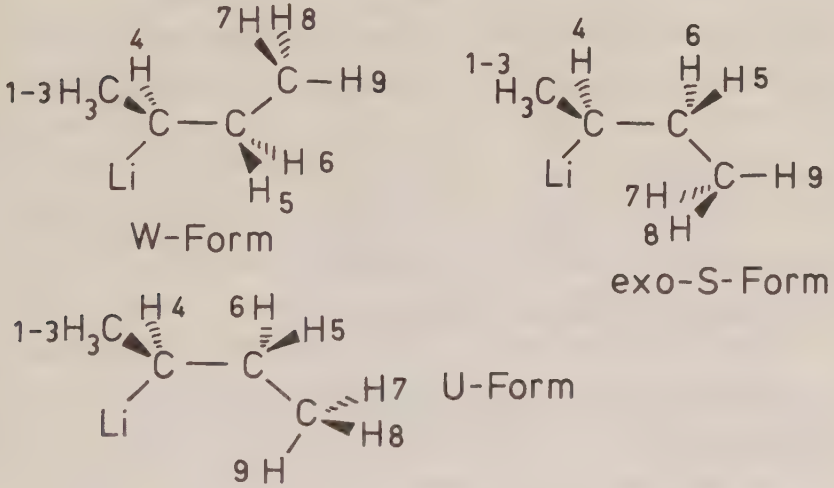


Abb. 6: 2-Butyllithium in verschiedenen Konformationen

Die Bezeichnung der Konformationen erfolgt nach Nickon und Werstiuck [115].

Die $p_t^{(HOMO)}$-Werte für sämtliche Wasserstoffatome sind in Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8: $p_t^{(HOMO)}$-Werte für das 2-Butyllithium in der U-, exo-S-und W-Konformation

H-Atom Nr.[a)]	W-Form	exo-S-Form	U-Form
1	0.0865	0.0909	0.0921
2	0.0169	0.0217	0.0221
3	0.0150	0.0124	0.0120
4	0.0555	0.0657	0.0685
5	0.0143	0.0145	0.0129
6	0.0151	0.0198	0.0175
7	0.0001	0.0010	0.0032
8	0.0015	0.0020	0.0046
9	0.0123	0.0108	0.0129

a) Numerierung der H-Atome nach Abb. 6

Die p_t-Werte nehmen in allen drei Konformationen in der folgenden Reihe ab:

H-1 > H-4 > H-2,H-3 ~ H-5,H-6 > H-9 > H-7,H-8

Am H-1-Atom, das in ß-Position anti-periplanar zum Lithium steht, ist die Elektronendichte im HOMO am größten, was gegenüber allen anderen Reaktionsmöglichkeiten wiederum eine eindeutige Präferenz für die ß-Eliminierung darstellt. H-1 wird gefolgt von H-4, das am Li-tragenden C-Atom gebunden ist. Die Abstraktion von H-4 stellt eine α-Eliminierung dar

und führt zum entsprechenden Carben. Die H-Atome 2,3,5 und 6 sind an den beiden ß-ständigen C-Atomen lokalisiert und liegen mit der Kohlenstoff-Lithium-Bindung nicht in einer Ebene (Abb.6). Der p_t-Wert für das H-9-Atom ist etwas kleiner als die der H-Atome 2,3,5 und 6. Die H-Atome 7 und 8 an der γ-ständigen Methylgruppe weisen erwartungsgemäß die geringsten Elektronendichten im HOMO auf.

Bei einer zu Cyclopropanen führenden 1,3-Eliminierung müßte das H-9-Atom abstrahiert werden (Abb.6). Gegenüber den anderen Wasserstoffatomen am γ-C-Atom weist H-9 zwar einen erheblich größeren $p_t^{(HOMO)}$-Wert auf, was beweist, daß die elektronische Wirkung der C-Li-Bindung auch an dieser Position noch spürbar ist. Es darf allerdings bezweifelt werden, ob die Größe dieses Effektes ausreicht, eine 1,3-Eliminierung realisierbar zu machen. Ein sicher wesentliches Kriterium ist die Tatsache, daß der p_t-Wert des H-9-Atoms in der gleichen Größenordnung liegt wie die der H-Atome 2,3,5 und 6, die nicht in einer Ebene mit der C-Li-Bindung liegen. Da von baseninduzierten HX-Eliminierungen bekannt ist, daß gauche-Eliminierungen nur äußerst schwierig realisierbar sind, die vorliegenden Ergebnisse aber Übergangszustände ähnlicher Energie für eine 1,2-gauche- und eine 1,3-Hydrideliminierung nahelegen, ist eine γ-Hydridabstraktion aus aliphatischen Lithiumverbindungen sicherlich nur schwer zu verwirklichen.
Es soll nochmals darauf hingewiesen werden, daß sich diese

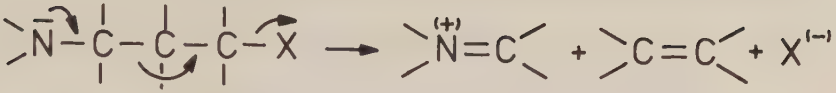
Aussagen allein auf die Anfangssteigung der Potentialkurve der Reaktion beziehen. Da im Gegensatz zu einer 1,2-gauche- bei einer 1,3-Hydrideliminierung die an der Reaktion beteiligten Orbitale in einer Ebene liegen, kann bei fortschreitender Reaktion ein recht unterschiedlicher Potentialverlauf für beide Wege erwartet werden. Die Diskussion dieser Effekte ist aber auf der Grundlage des verwendeten störungstheoretischen Reaktivitätsmodells nicht möglich.

Nur am Rande sei erwähnt, daß Berechnungen auf der Grundlage des "principle of least motion" für konzertierte 1,3-HX-Eliminierungen ergeben, daß die Reaktion bevorzugt in der W-Form des reagierenden Moleküls stattfinden sollte (Ausnahme: Norbornylsystem), die U-Form aber die schlechteste der möglichen Konformationen darstellt [116]; demgegenüber sollten für 1,3-Hydrideliminierungen (sofern sie überhaupt ablaufen) W- und U-Form etwa gleichberechtigt sein; die ungünstigste Konformation stellt in diesem Falle die exo-S-Form dar.

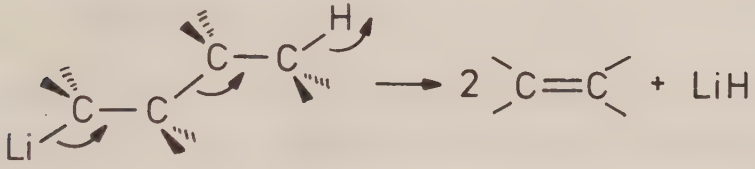
2.6 Grob-analoge Fragmentierungsreaktionen

Zuletzt sollte untersucht werden, ob Fragmentierungsreaktionen in Analogie zu den bekannten Grob'schen Fragmentierungen [117] möglich erscheinen (eine theoretische Behandlung findet sich bei Hofmann [118]):

Grob'sche Fragmentierung



Fragmentierung an Lithiumalkylen



Zu diesem Zweck wurde das n-Butyllithium in der voll gestaffelten, transoiden Konformation berechnet (Abb. 7)

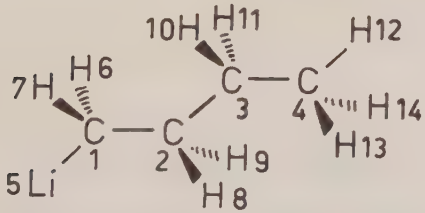


Abb. 7: n-Butyllithium in der voll gestaffelten, transoiden Konformation

In Tabelle 9 sind die p_t-Werte der H-Atome für das HOMO des n-Butyllithium angegeben.

Tabelle 9: $p_t^{(HOMO)}$-Werte für das n-Butyllithium

H-Atom Nr. a)	$p_t^{(HOMO)}$
6	0.04669
7	0.04669
8	0.01598
9	0.01598
10	0.00049
11	0.00049
12	0.00957
13	0.00017
14	0.00017

a) Numerierung lt. Abb. 7

Bei Betrachtung dieser Daten fällt auf, daß die Elektronendichte an den H-Atomen im HOMO mit wachsendem Abstand von der C-Li-Bindung abnimmt. Eine Ausnahme stellt aber das in einer Fragmentierungsreaktion zu abstrahierende H-12-Atom dar, das mit der C-Li-Bindung in einer Ebene liegt, aber am weitesten von ihr entfernt ist. Gegenüber den anderen am C-4-Atom gebundenen Wasserstoffatomen 13 und 14 ist der p_t-Wert für H-12 um etwa den Faktor 100, gegenüber den an C-3 gebundenen H-10 und H-11 um etwa den Faktor 2o größer. Das zeigt eindeutig, daß der für die Fragmentierungsreaktion

notwendige elektronische Effekt am relevanten H-Atom spürbar vorhanden ist; bezüglich der Realisierbarkeit dieser Reaktion dürfte jedoch das unter 2.5 erwähnte gelten.

2.7 Zusammenfassung und Vergleich mit baseninduzierten Eliminierungen

Die Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse zeigt bezüglich der möglichen Eliminierungswege von Metallhydrid aus Organometallverbindungen folgende Reaktivitätsabstufungen:

ß-Eliminierung>α-Eliminierung>γ-Eliminierung>Fragmentierung

Der ß-Eliminierungstyp ist schon länger bekannt (z. B. die Grignard-Reduktion) und wird in neuerer Zeit auch als Weg zu Olefinen genutzt [52]. Wie schon erwähnt, gibt es bereits auch Hinweise für die entsprechende α-Eliminierung[72]. γ-Eliminierungen und Fragmentierungen sind theoretisch möglich, insofern die dazu notwendigen elektronischen Effekte an den relevanten H-Atomen existieren; zur praktischen Realisierung bedarf es aber sicherlich der zusätzlichen elektronischen Unterstützung.

Der ß-Eliminierungstyp sollte stereospezifisch als anti-Eliminierung ablaufen. In geeigneten Fällen sollte zum über-

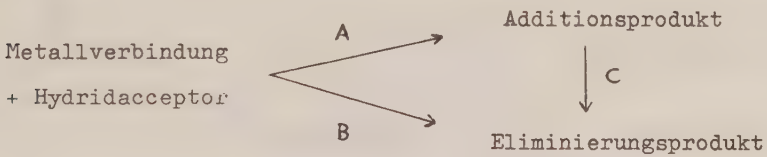
wiegenden Teil das thermodynamisch instabilere Hofmann-Olefin gebildet werden. Diese Aussagen werden durch experimentelle Daten zwar nicht bewiesen, aber stark gestützt.

Von Fukui et. al. [119] liegen analoge Untersuchungen für 1,2-HX-Eliminierungen vor. Als Testsysteme verwendet er Ethyl-, 2-Butyl- und 2-exo-Norbornylchlorid. Die Betrachtung der p_t-Werte im LUMO (die Halogenide werden nucleophil angegriffen) der Verbindungen läßt für die Ethyl- und Butylverbindungen einen anti-, für die Norbornylverbindung einen syn-Eliminierungsmodus erwarten, was mit experimentellen Daten übereinstimmt [113,120]. Darüberhinaus wird für Eliminierungen an relevanten Systemen die bevorzugte Bildung des thermodynamisch stabileren Saytzeff-Olefins vorhergesagt, was in der Tat auch praktisch zumeist beobachtet wird [120]. Das ist interessant, zeigt es doch, daß die beim Übergang von 1,2-HX-Eliminierungen zu ß-Hydrideliminierungen invertierten elektronischen Verhältnisse auch eine inverse Regioselektivität der Olefinbildung zur Folge haben.

3. Das System Nickelchlorid/Ethylen als Hydridacceptor

3.1 Einleitung

Wie unter Abschnitt 1.3.2 schon erwähnt, geben viele Hydridacceptoren im Verlauf der Reaktion mit Organometallverbindungen Anlaß zu den verschiedenartigsten Nebenreaktionen. Insbesondere bei der Reaktion von primären Lithium- bzw. Magnesiumverbindungen mit Ketonen oder Boranen können Additionen an den Hydridacceptor eintreten:



Solche Additionen (Schritt a) sind insofern störend, als eine Umwandlung des Additionsproduktes in das gewünschte Eliminierungsprodukt (Schritt c) gewöhnlich nicht möglich ist.

Es wäre deshalb sinnvoll, nach Hydridacceptoren zu suchen, die die Umwandlung von Additions- in Eliminierungsprodukt erlauben. Eine Addition der Metallverbindung wäre dann nicht mehr störend, ja sogar, wenn Weg b nicht beschritten wird, Voraussetzung für die Eliminierungsreaktion.
Ein System, das diese Strategie durchführbar macht, konnte in der Kombination von Nickel-II-chlorid und Ethylen gefunden werden [121,122]. Die Arbeit auf diesem Gebiet wurde schon früher begonnen [55].

3.2 Der Alkyl-Olefin-Austausch

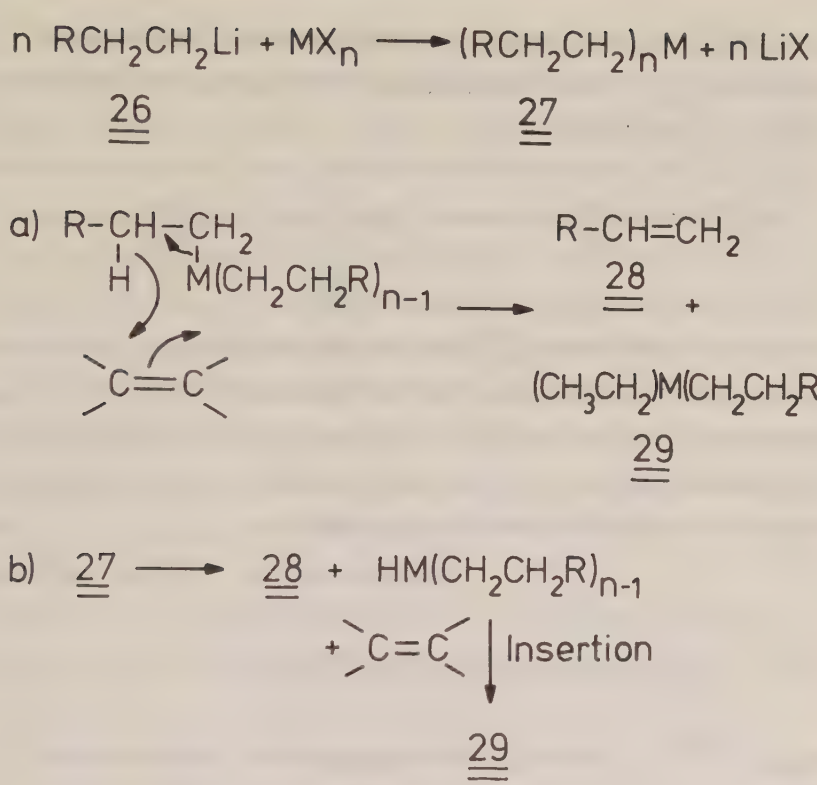
3.2.1 Mechanistische Vorstellungen zum Alkyl-Olefin-Austausch

Die Umsetzung von lithium- bzw. magnesiumorganischen Verbindungen mit einem Übergangsmetallhalogenid in Anwesenheit eines Olefins unter Bildung des der metallorganischen Verbindung entsprechenden Alkens wurde bereits früher beschrieben [121,122,123,124] und ist unter der Bezeichnung Alkyl-Olefin-Austausch bekannt:

$$R\text{-}CH_2CH_2M^1 \xrightarrow{M^2X_n/\text{Olefin}} R\text{-}CH{=}CH_2$$

M^1 = Li, Mg M^2 = Übergangsmetall

Die Reaktion kann prinzipiell mit katalytischen Mengen an Metallhalogenid durchgeführt werden.
Bezüglich des Mechanismus der Reaktion werden von Marko [121] und Tamura [122] folgende Vorschläge gemacht:
Die lithium- bzw. magnesiumorganische Verbindung 26 reagiert zunächst mit dem Übergangsmetallhalogenid zu dem entsprechenden Übergangsmetallalkyl 27, das seinerseits entweder konzertiert (a) oder in einem zweistufigen Prozeß (b) den Alkylrest gegen das Olefin austauscht.



Es ist offensichtlich, daß das nach (a) oder (b) in der Austauschreaktion gebildete Olefin 28 mit der gebildeten übergangsmetallorganischen Verbindung 29 ebenfalls einen Alkyl-Olefin-Austausch eingehen kann, was die Isomerisierung von 28 zur Folge haben kann. Da der Prozeß mit katalytischen Mengen an Halogenverbindung abzulaufen vermag, muß an-

schließend eine Umwandlung der übergangsmetallorganischen Verbindung 29 in das entsprechende Lithium- bzw. Magnesiumalkyl 30 eintreten:

$$\underline{\underline{29}} + \underline{\underline{26}} \longrightarrow \underset{\underline{\underline{30}}}{CH_3CH_2Li} + \underline{\underline{27}}$$

Finkbeiner und Cooper [124] beschreiben den Versuch, nach dieser Methode direkt aus Olefinen Grignardverbindungen herzustellen. Der umgekehrte Weg, die gezielte Darstellung von Olefinen durch den Alkyl-Olefin-Austausch war bislang in präparativ **sinnvoller Weise nicht möglich.**

3.2.2 Die Wahl des Systems $NiCl_2$/Ethylen

Tamura [122] setzte Grignardverbindungen mit verschiedenen Übergangsmetallhalogeniden um und bestimmte die durch den Zerfall der gebildeten Übergangsmetallalkyle entstandenen Dimerisierungs- und Disproportionierungsprodukte.

$$n\ RMgX + MY_n \longrightarrow RH + R(-H) + R-R$$

In einigen Fällen setzte er Styrol als Olefin zu und beobachtete einen dadurch erhöhten Anteil an Olefinen R(-H).

Er verwendete in den Austauschreaktionen durchgehend Ethylmagnesiumbromid, so daß er keine Isomerisierung des Produktolefins beobachten konnte. Diese Untersuchungen helfen allerdings bei der Wahl des geeigneten Übergangsmetallhalogenids. So ergaben von neun getesteten Halogeniden Eisen-II-chlorid und Nickel-II-chlorid die größten Anteile an R(-H).
Marko [121] setzte u.a. n-Octylmagnesiumbromid mit katalytischen Mengen an $NiCl_2$ in Anwesenheit von Ethylen um und bestimmte den Ethenverbrauch während der Reaktion, sowie das Verhältnis der dabei entstehenden Produkte (Octan und Octene). Der Ethylenverbrauch, der mit der absoluten Ausbeute an Alkenen korrellieren sollte, sowie das Produktverhältnis variieren sehr stark bei Änderung der Reaktionsbedingungen.
Darüberhinaus konnte er für die Reaktivität von Olefinen in der Austauschreaktion folgende Reihe aufstellen:

Ethylen > primäre Alkene > sekundäre Alkene

Diese Untersuchungen legen demnach für die eigenen Arbeiten die Verwendung des Systems Nickelchlorid/Ethylen nahe.

3.3. Ergebnisse

Soll der Alkyl-Olefin-Austausch zur Darstellung von Alkenen herangezogen werden, so besteht das Hauptproblem in der Verhinderung der Isomerisierung der entstehenden Olefine. Dies

gelingt glatt durch Verwendung stöchiometrischer Mengen an Nickelchlorid, Senkung der Reaktionstemperatur und Verkürzung der Reaktionszeit. So liefern n-Decylmagnesiumchlorid [55] bzw. n-Decyllithium bei -20° innerhalb von 45 min 70 bzw. 71% nicht isomerisiertes 1-Decen. Eine beginnende Isomerisierung wird erst nach 6-stündigem Rühren bei dieser Temperatur festgestellt. 2-Hexylmagnesiumchlorid ergibt bei 0°C unter sonst gleichen Bedingungen 62% der erwarteten 1- und 2-Hexene [55].

Die Ergebnisse weiterer Umsetzungen sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10: Umsetzung von lithium- bzw. magnesiumorganischen Verbindungen mit $NiCl_2$/Ethylen

Metallverbindung	Olefin [a]	Ausbeute(%)
n-Decyl-Li (26a)	1-Decen	71
n-Decyl-MgCl (26b)	1-Decen	70 [55]
2-Hexyl-MgCl (26c)	1-Hexen (55.5)	
	Z-2-Hexen (11.1)	62 [55]
	E-2-Hexen (33.4)	
4-Phenoxybutyl-MgBr (26d)	4-Phenoxy-1-buten	48
2-Norbornyl-MgBr (26e)	Norbornen	0
1,9-Nonyldimagnesiumbromid (26f)	1,8-Nonadien	19

a) die Zahlen in Klammern geben die Isomerenverhältnisse an.

Die Darstellung der lithium- bzw. magnesiumorganischen Verbindungen wurde nach Standardvorschriften vorgenommen und gestaltete sich problemlos. Das war von vornherein nicht zu erwarten für 26d und 26f; so ergibt z. B. das gegenüber 26d um eine Methylengruppe verringerte 3-Phenoxypropylbromid bei der Behandlung mit Magnesium Cyclopropan [125]; das 26d analoge 1,4-Dibrombutan liefert mit Magnesium in Ether 32%, in THF dagegen 69% der entsprechenden Grignardverbindung [125].
Da die für Grignardverbindungen übliche Methode der quantitativen Bestimmung, die acidimetrische Titration [125], bei einer eventuellen Cyclisierung von 26d zu Cyclobutan falsche Ergebnisse liefern würde, wurde 26d mit Kohlendioxid zu der entsprechenden Carbonsäure umgesetzt, die sich in über 90%-iger Ausbeute bildet. Analog wurde mit 26f verfahren; die Nonandicarbonsäure wurde in 79%-iger Ausbeute isoliert. Damit ist einwandfrei gesichert, daß die mit 26d und 26f erhaltenen mäßigen Ergebnisse kein Artefakt einer nicht adäquaten quantitativen Bestimmungsmethode für die Ausgangsverbindung sind.

3.4 Diskussion

Tabelle 10 zeigt, daß sich der Alkyl-Olefin-Austausch als Darstellungsweg zu Olefinen in guten Ausbeuten nur für einfache, primäre Metallalkyle eignet (26a,26b); der Übergang zu sekundären Substraten vermindert die Ausbeute (26c) oder

läßt erstaunlicherweise die Reaktion ganz scheitern (26e). Trotz der für 26c erhaltenen durchaus noch brauchbaren Gesamtausbeute ist diese Reaktion aber wegen ihrer geringen Regioselektivität nicht sonderlich attraktiv. Es ist nicht zu erwarten, daß andere sekundäre Metallorganyle bezüglich dieser Selektivität bessere Ergebnisse liefern.

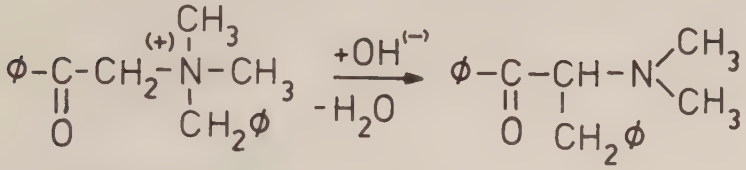
Mit den bifunktionellen Verbindungen 26d und 26f lassen sich die guten Ergebnisse, die für 26a und 26b erhalten wurden, nicht wiederholen, obwohl auch sie primäre Organometallverbindungen darstellen. Eine durch Nickelchlorid induzierte Cyclisierung scheint bei 26d unwahrscheinlich (Phenol wurde nicht nachgewiesen), bei 26 f kann sie nicht ausgeschlossen werden.

Die Fülle von Reaktionsmöglichkeiten, die Übergangsmetallalkylen zur Verfügung steht [126], läßt eine Optimierung der Olefinausbeute bei Organometallverbindungen, deren Struktur auch nur geringfügig von der einfacher offenkettiger Metallalkyle abweicht, wenig erfolgversprechend scheinen. Trotzdem kann festgestellt werden, daß das System $NiCl_2$/Ethylen bislang der einzige Hydridacceptor ist, der es gestattet, ein einfaches primäres Lithiumalkyl unter sehr milden Bedingungen direkt in das entsprechende Olefin zu überführen, und der damit eine bislang verbliebene präparative Lücke schließt.

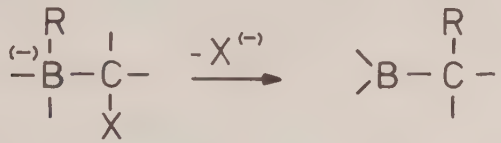
4. Versuchte Hydrideliminierung aus Boranat-Komplexen

4.1 Einleitung und Problemstellung

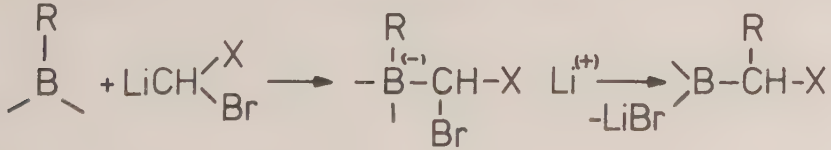
Baseninduzierte Umlagerungen an "Onium-Verbindungen" sind als Stevens-Umlagerungen [127] seit langem bekannt:



In neuerer Zeit finden Umlagerungen an den elektronisch inversen At-Komplexen [73,74], besonders an Boranat-Komplexen, immer größeres Interesse zur Knüpfung neuer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, zumal sie auf vielfältige Art und Weise induzierbar sind [25,26,27,28,128]:

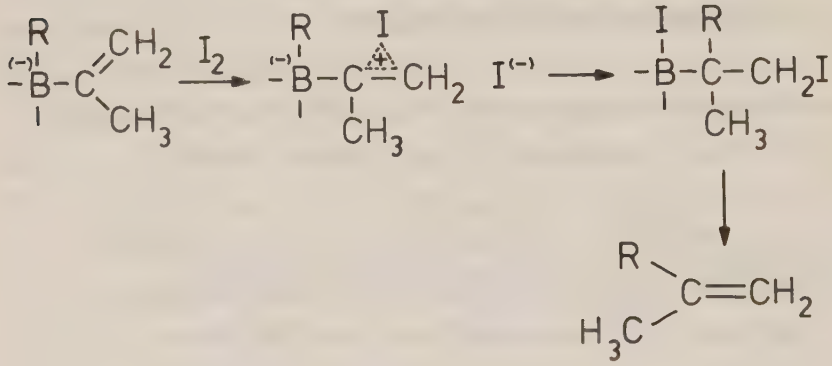


Sie treten z. B. auf bei der Umsetzung eines Borans mit einer carbenoiden Spezies [128],



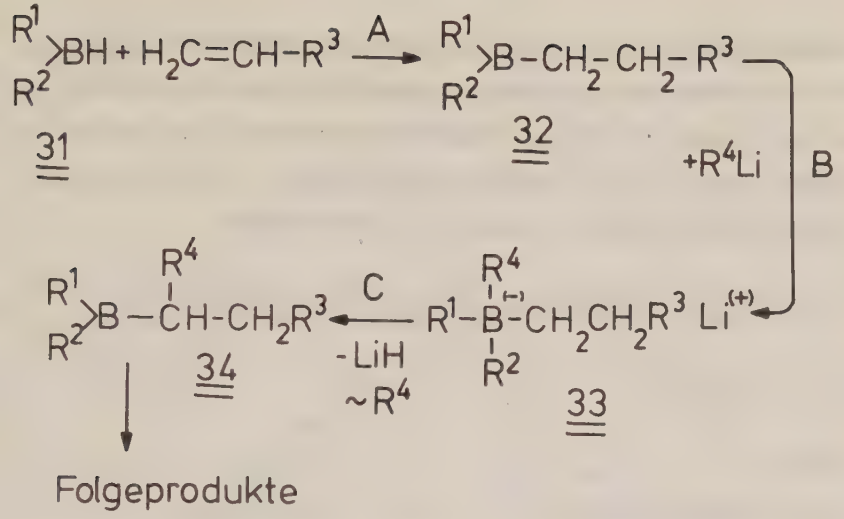
X= COOR, CN etc.

aber auch bei Behandlung von Vinyl-At-Komplexen mit Iod 128,129):



Voraussetzung für die Wanderung eines Alkylrestes vom Bor zu einem Kohlenstoffatom ist offensichtlich ein Elektronenüberschuß am Bor (negative Ladung) und ein Elektronenmangel bzw. eine Abgangsgruppe an einem Kohlenstoffatom. Diese Voraussetzung läßt sich auf vielerlei Wegen erreichen und präparativ nutzen. Eine ausgezeichnete Übersicht über neuere Methoden zur Knüpfung von C-C-Bindungen via Organoborane findet sich bei Weill-Raynal [128].

Im Rahmen dieser Arbeit stellte sich die Frage, ob sich der für eine inverse Stevens-Umlagerung notwendige Elektronenmangel an einem Kohlenstoffatom durch Hydrideliminierung aus der α-Position des At-Komplexes erzeugen läßt (Schema 9).

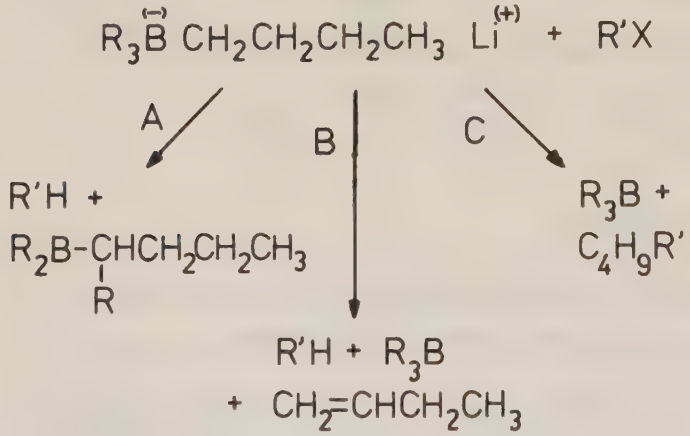


Schema 9: Boran-moderierte Addition von Lithiumalkylen an nicht aktivierte Doppelbindungen

Im Hintergrund der Überlegung stand die Hoffnung, durch die Reaktionssequenz Hydroborierung (A) - At-Komplex-Bildung (B) - Hydrideliminierung (C) im Endeffekt die Addition eines Lithiumalkyls an eine nicht aktivierte Doppelbindung bewirken zu können. Demzufolge wurden nur solche Borane eingesetzt, die als gute Hydroborierungsagenzien bekannt sind und von denen außerdem gehofft werden konnte, daß die Reste R^1 und R^2 (31, Schema 9) nicht in das Reaktionsgeschehen eingreifen.

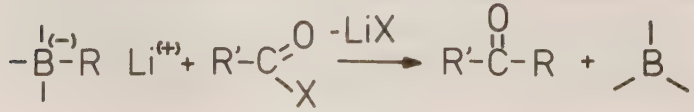
Die zu realisierende Hydrideliminierung aus der α-Position von Boranat-Komplexen stellt keine prinzipiell neue Reaktion dar. Schon Haag und Hesse [130] setzten im Rahmen von Unter-

suchungen über die mögliche Existenz von Borylid-Zwischenstufen At-Komplexe mit Alkylierungsmitteln wie Ethyliodid, Tritylchlorid, Triethyloxoniumtetrafluoroborat u.a. um und fanden dabei folgende Reaktionsmöglichkeiten (Schema 10), wobei mechanistische Details aber offenblieben:

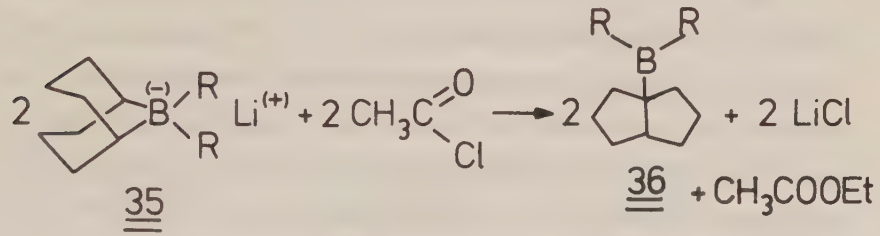


Schema 10: Reaktionsmöglichkeiten von At-Komplexen mit Alkylierungsmitteln [130]; A: α-Hydrideliminierung; B: ß-Hydrideliminierung; C: Dealkylierung.

Negishi [131] baute die Dealkylierungsreaktion (C, Schema 10) mit Säurehalogeniden als Acylierungsmitteln zu einer allgemein anwendbaren Keton-Synthese aus:

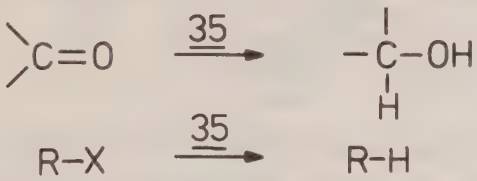


Brown [132] beschreibt die Umsetzung von 9-BBN-At-Komplexen 35 mit Acetylchlorid, die unter α-Hydrideliminierung und anschließender Umlagerung zu Bicyclo-(3,3,0)-octanen 36 führt:



35 → 36

Darüberhinaus können die 9-BBN-At-Komplexe 35 als Reduktionsmittel für Carbonylverbindungen [133] und Alkylhalogenide [134] dienen:

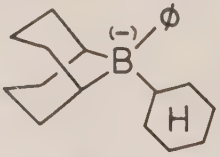


Auch in diesen Fällen wird vermutet, daß das Brückenkopf-H-Atom aus dem BBN-Bicyclus als Hydridion übertragen wird. Die erwähnten Reaktionen verlaufen in befriedigenden Ausbeuten nur in aliphatischen Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel (z. B. n-Hexan); in etherischen Lösungsmitteln wird die Reaktion unsauber [132].

4.2 Eingesetzte Borane und Hydridacceptoren

4.2.1 Eingesetzte Borane

Trotz der vorliegenden Ergebnisse [132,133,134], die eine bevorzugte Hydrideliminierung aus dem bicyclischen Teil der 9-BBN-At-Komplexe erwarten lassen, wurde eine gewisse Chance gesehen, durch Variation der Reaktionsbedingungen und der Hydridacceptoren auch an diesem At-Komplex die gewünschte α-Hydrideliminierung durchführen zu können; als Testsystem wurde Komplex 37 verwendet.



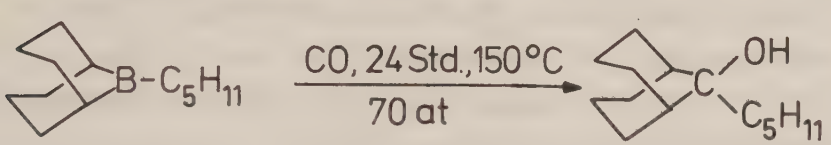
37

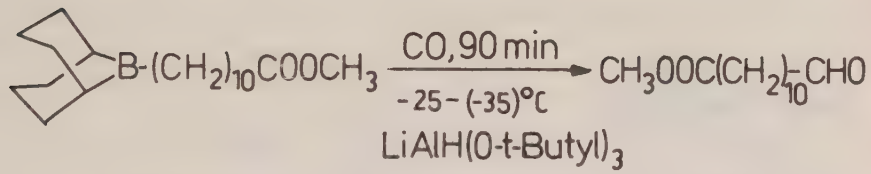
Die Motivation für diesen Versuch lag vor allem in den hervorragenden Hydroborierungseigenschaften des 9-BBN [135].

Eine möglicherweise konkurrierende ß-Eliminierung sollte an 37 nicht leicht möglich sein, da der große Boranrest bevorzugt eine equatoriale Position am Cyclohexanring einnehmen dürfte, eine ß-Eliminierung aber sehr wahrscheinlich eine anti-periplanare Anordnung der zu eliminierenden Partikel erfordert (vgl. Abschn. 2).

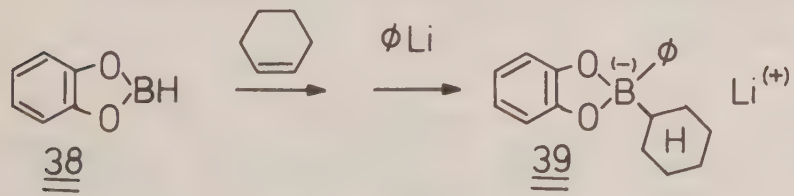
Sollte die Funktionalisierung am Cyclohexylgerüst von 37 gelingen, so sollte die Umlagerung nur unter Wanderung des

Phenylringes, also ohne Änderung am bicyclischen Teil erfolgen [128,129,136,138,139,140]. Wie allerdings die Insertionsreaktion von Kohlenmonoxid beweist, sind Umlagerungen unter Beteiligung des bicyclischen Restes durchaus möglich; die dafür notwendigen Reaktionsbedingungen sind aber offensichtlich recht drastisch, was der folgende Vergleich zeigt [141,142]:





Sollten die Ergebnisse mit 37 nicht befriedigend sein, so sollte Katecholboran 38 [143,144] eingesetzt werden:



38 39

Aus 39 wäre dann eine Hydrideliminierung nur noch aus der gewünschten Position am Cyclohexylrest möglich.

4.2.2 Verwendete Hydridacceptoren

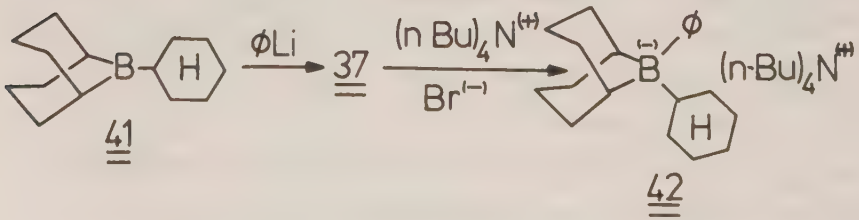
Als Hydridacceptoren wurden das Trityl-Kation 12 und das Triethyloxoniumtetrafluoroborat (Meerwein-Agenz) 40 eingesetzt.

12 ist ein recht häufig eingesetzter Hydridacceptor; über bisherige Ergebnisse mit 12 wird an anderer Stelle berichtet (Abschn.5.2.2).

40 dient als Hydridacceptor bislang nur in den von Haag und Hesse angestellten Untersuchungen [130].

4.3 Ergebnisse

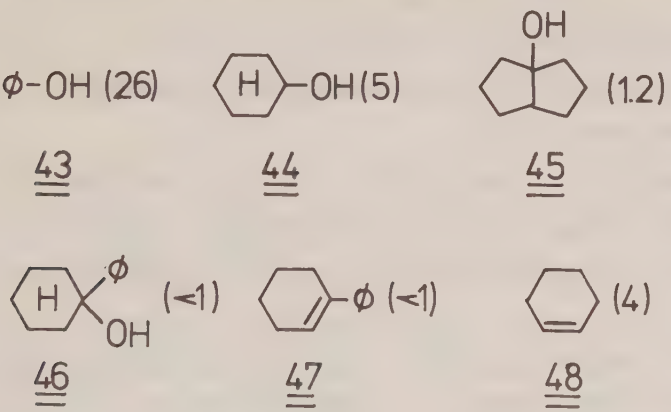
Der At-Komplex 37 bildet sich in quantitativer Ausbeute (Gilman-Test) aus dem entsprechenden Boran 41 und Phenyllithium. Seine Charakterisierung erfolgt durch ^{11}B-NMR-Spektroskopie und Überführung in das leicht handhabbare Derivat 42 [145]:



41 42

Als Hydridacceptor wurde zunächst das Trityl-Kation 12 eingesetzt. Die Reaktionsdurchführung gestaltet sich einfach;

nach Darstellung des At-Komplexes wird eine Lösung von 12 (als Tetrafluoroborat) in Methylenchlorid bei -78°C zugetropft, eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die charakteristische Tritylfarbe ist danach nicht mehr vorhanden. Die Aufarbeitung erfolgt oxidativ mit alkalischem Wasserstoffperoxid. Anschließend werden flüchtige Bestandteile destilliert.
Die gaschromatographische Analyse zeigt eine außerordentlich komplexes Produktgemisch an. Neben anderen, nicht identifizierten Bestandteilen lassen sich mittels Vergleichssubstanzen folgende Verbindungen in geringen Mengen nachweisen (%):



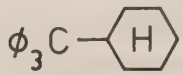
43 44 45

46 47 48

Ein unter gleichen Bedingungen durchgeführter Versuch ergab bei etwas modifizierter Aufarbeitung 4.4% Cyclohexen.

Die säulenchromatographische Aufarbeitung des Destillations-

rückstandes ergibt Triphenylmethan und ein Substanzgemisch, von dem zunächst vermutet wurde, daß es zum ganz überwiegenden Teil das tetrasubstituierte Methan 49 enthält.

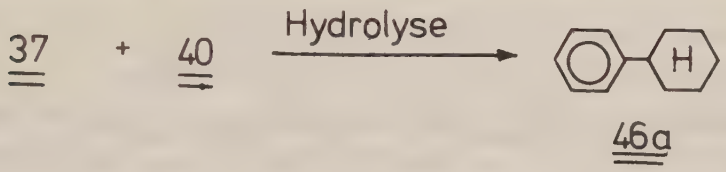


49

Nach versuchter weiterer Reinigung durch Sublimation zeigt das Massenspektrum tatsächlich als intensivstes Signal m/e=326 (100%) an, daneben aber auch m/e=320 (ϕ_4C?), sowie eine Reihe weiterer, höherer m/e-Werte, die sich bis m/e=687 erstrecken. Es zeigt sich damit, daß nicht nur die flüchtigen, destillierbaren, sondern auch die schwerflüchtigen Produkte ein komplexes Gemisch darstellen.
Versuche, diese Reaktion durch Variation der Reaktionstemperatur (CH_2Cl_2,0°C) und des Lösungsmittels (CH_3CN,0°C) selektiver zu gestalten, führten nicht zu dem gewünschten Ergebnis.

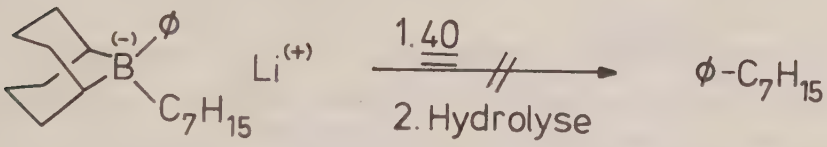
Die Verwendung von Triethyloxoniumtetrafluoroborat 40 als Hydridacceptor vermag die Reaktion etwas mehr in die gewünschte Richtung zu lenken; gaschromatographisch können neben geringen Mengen an Phenol und Cyclohexanol 2% des bicyclischen Alkohols 45 und 5% 1-Phenyl-1-cyclohexanol 46 nachgewiesen werden. Cyclohexen als Produkt einer ß-Eliminierung entsteht nur in Spuren. Wird die Reaktionszeit verlängert (24 Stunden), so kann nach hydrolytischer Aufarbeitung

das gewünschte umgelagerte Produkt 46a in 24%-iger Ausbeute destillativ erhalten werden:



46a

Eine weitere Verbesserung dieses Ergebnisses gelingt nicht. Der Umsatz des At-Komplexes 50 mit dem Oxoniumsalz liefert kein Heptylbenzol 51:

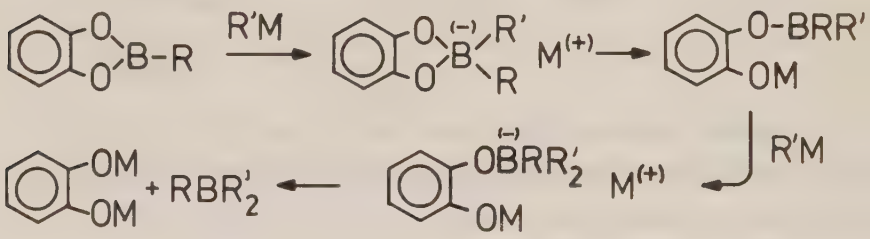


50 51

Wie aus diesen Ergebnissen ersichtlich, ist der Einsatz von 9-BBN-At-Komplexen bei der zu realisierenden Umwandlung offensichtlich nicht ratsam; es werden sämtliche in Schema 10 formulierten Reaktionswege begangen; darüberhinaus sind andere Wege nicht auszuschließen. Es wird außerdem deutlich, daß im Rahmen der α-Eliminierung auch die gewünschte Positionsselektivität (kein Angriff am Bicyclus) nicht erreicht werden kann.

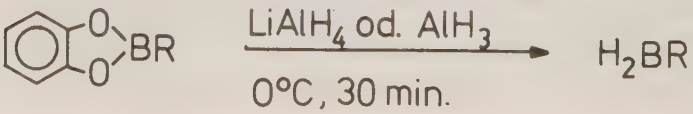
Weitere Versuche zu der gewünschten Umwandlung wurden deshalb am At-Komplex 39 durchgeführt.

Die Darstellung des At-Komplexes 39 muß bei tiefen Temperaturen vorgenommen werden; andernfalls ist eine Substitution des Katecholrestes durch die metallorganische Verbindung zu erwarten:



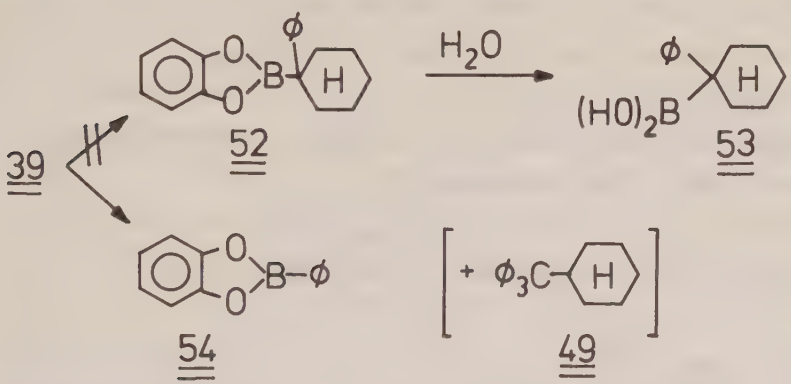
Diese Reaktion wird von Cabiddu et.al. [146] zur Synthese von Boranen herangezogen; sie erfordert allerdings 20-stündiges Erhitzen zum Rückfluß (Benzol) [146,147]. Auch allgemein stellt der Umsatz von Alkylboraten mit metallorganischen Verbindungen einen brauchbaren Syntheseweg für Alkyl- und Arylborane dar [148]. Es wird angenommen, daß diese Reaktion meistens über die entsprechenden At-Komplexe verläuft, die erst bei mehr oder minder hohen Temperaturen gespalten werden [148].

Bereits unter sehr milden Bedingungen verläuft die Reduktion von Katecholboranen mit Lithiumaluminiumhydrid oder Aluminiumhydrid, eine Reaktion, die der Umsetzung mit metallorganischen Verbindungen analog ist [143,149,150]:



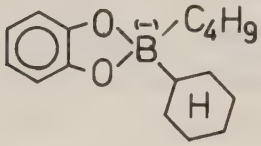
Für die geplante Reaktion sind somit möglichst tiefe Reaktionstemperaturen erforderlich.

Zunächst wurde das Trityl-Kation 12 als Hydridacceptor eingesetzt. Der At-Komplex 39 wird bei -78°C in Ether dargestellt; 12 (als Tetrafluoroborat) wird bei dieser Temperatur zugegeben. Nach hydrolytischer Aufarbeitung wird aber nicht die gewünschte Alkylborsäure 53, sondern das Dioxaborol 54 [151,152] in 58%-iger Ausbeute isoliert.



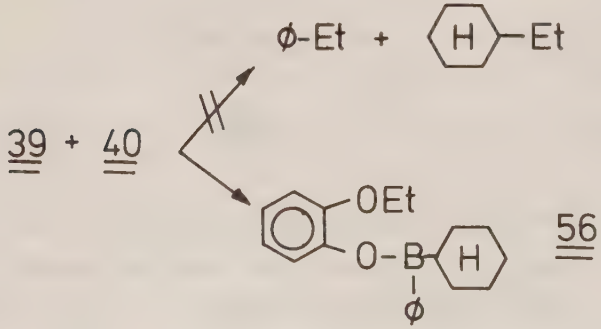
Triphenylmetham tritt nur in sehr geringen Mengen auf. Das tritylierte Cyclohexan 49 wurde zwar nicht isoliert, seine Bildung ist aber sehr wahrscheinlich (^{1}H-NMR).
Offensichtlich tritt statt der gewünschten Hydrideliminierung in diesem Fall bevorzugt eine Dealkylierung des intermediär gebildeten At-Komplexes ein. Allerdings kann das Auftreten von 54 als hauptsächlichem Reaktionsprodukt als Beweis für die

glatte Bildung von 39 bei tiefen Temperaturen gelten. Ein analoger Versuch ausgehend von At-Komplex 55 ergibt ebenfalls nicht das gewünschte Produkt.



55

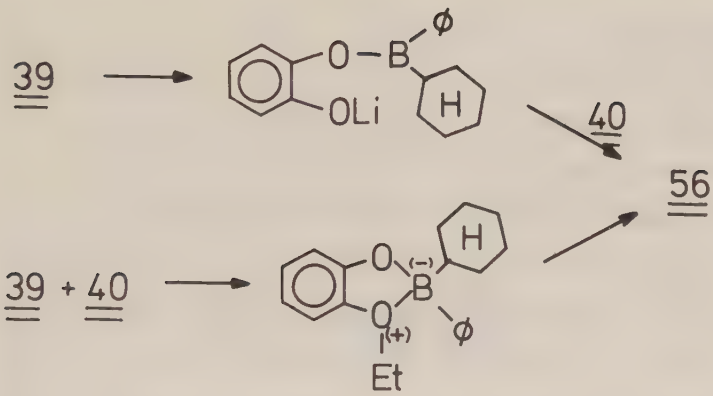
Setzt man das Meerwein-Agenz als Hydridacceptor ein, so wird ein etwas anderer Reaktionsverlauf beobachtet. Auch hier tritt die gewünschte Hydrideliminierung nicht ein; die Produkte einer Dealkylierungsreaktion des At-Komplexes 39 lassen sich aber ebenfalls nicht nachweisen (GC):



56

Statt dessen ist wohl die Bildung des Borans 56 anzunehmen. 56 kann sowohl durch Spaltung von 39 und anschließende Alkylierung des Phenolations, als auch durch O-Alkylierung von 39 und sukzessivem Zerfall des gebildeten Addukts

gebildet werden:



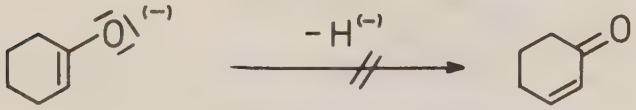
Weitere Versuche auf diesem Gebiet wurden nicht durchgeführt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die gewünschte, Boran-moderierte Addition von Lithiumalkylen an nicht aktivierte Alkene prinzipiell möglich ist; bislang ließen sich jedoch keine Reaktionsbedingungen finden, die diese Umwandlung selektiver und damit in präparativ brauchbaren Ausbeuten durchzuführen gestatten.

5. Hydrideliminierungen aus O-silylierten Enolaten

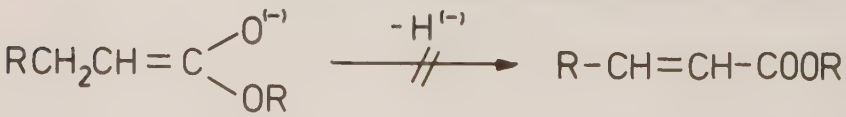
5.1 Einleitung

Bereits früher versuchten Reetz und Schinzer [58], durch Umsetzung von Ketonenolaten mit verschiedenen Hydridacceptoren zu α,ß-ungesättigten Ketonen zu gelangen:



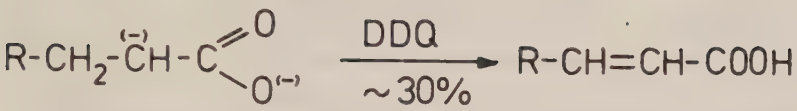
Diese Versuche führten nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Zwar sind analoge Dehydrierungen cyclischer Sechsringketone mit DDQ bekannt [46,47,153,154], sie scheinen aber auf das Steroidgerüst beschränkt zu sein.

Eibach [60] beschreibt den ebenfalls erfolglosen Versuch, eine Hydrideliminierung aus Esterenolaten vorzunehmen:



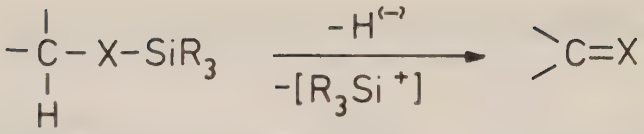
Dagegen führt die Reaktion von Carbonsäuredianionen mit DDQ in allerdings geringer Ausbeute zu den gewünschten Eliminierungs-

produkten [155]:



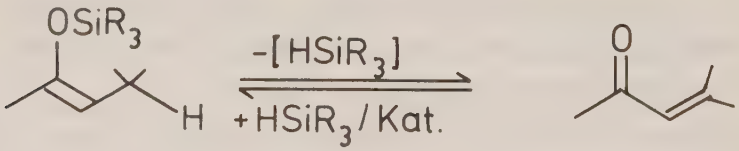
Obwohl α,β-ungesättigte Ester und Ketone in jüngster Zeit bevorzugt über ihre α-Sulfoxid- und besonders schonend über ihre α-Selenoxidderivate synthetisiert werden [156,157,158], wäre trotzdem ein alternativer schonender Weg von Interesse.

Ziel dieses Teils der vorliegenden Arbeit war es, durch Einsatz O-silylierter Keton- und Esterenolate die oben aufgezeigten Schwierigkeiten zu überwinden.
Gerade der Einsatz der Trialkylsilylgruppe als "Maske" für das Enolation empfiehlt sich, da einerseits die entsprechenden Silylverbindungen i.a. in sehr guten Ausbeuten aus den Carbonylverbindungen zugänglich sind [159,160], andererseits aber die Silicium-Sauerstoffbindung einen ebenso ausgeprägten, Kation-stabilisierenden Effekt wie die Si-C-Bindung [160] und die O-Alkyl-Bindung aufzuweisen scheint. So können z. B. O-silylierte Alkohole durch Hydridabstraktion zu den entsprechenden Carbonylverbindungen oxidiert werden [161]; die analoge Reaktion ist auch an einfachen Alkylsilanen möglich (Schema 11) [162].



Schema 11: Oxidation von Silylverbindungen durch Hydridabstraktion; a) X=O, b) $X=CH_2$

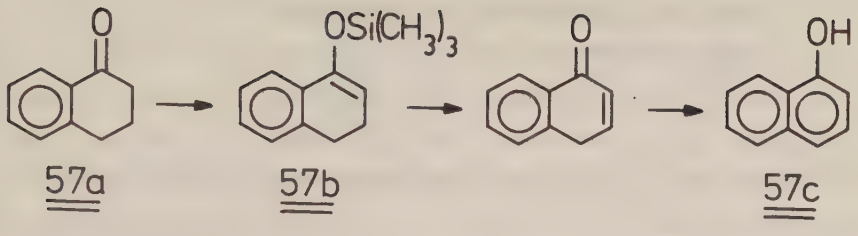
Die geplante vinyloge Variante dieser Reaktion erscheint durchaus realisierbar; sie stellt die Umkehrung der schon länger bekannten 1,4-Hydrosilylierung α,ß-ungesättigter Carbonylverbindungen dar [159]:



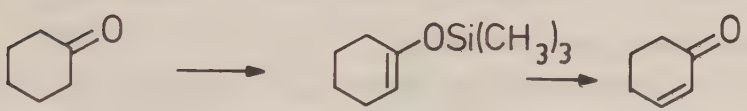
5.2 Wahl der Testsysteme und der Hydridacceptoren

5.2.1 Wahl der Testsysteme

Zur Untersuchung der Reaktion von O-silylierten Ketonenolaten mit Hydridacceptoren wurden die Silylverbindungen 57b und 58b als Testsystem gewählt. Präparativ weisen beide Verbindungen in etwas unterschiedliche Richtungen.



57a 57b 57c



58a 58b 58c

An 58b kann die Einführung einer α,ß-Doppelbindung in aliphatische Carbonylverbindungen untersucht werden; die Umsetzung von 57b mit einem Hydridacceptor führt dagegen in das Gebiet der Aromatisierung cyclischer Sechsringketone. Dabei darf man bei 57a hoffen, daß die durch die Aromatisierung bewirkte zusätzliche Stabilisierung des Systems die Reaktion gelingen läßt, auch wenn sie mit 58b nicht glatt durchführbar sein sollte.

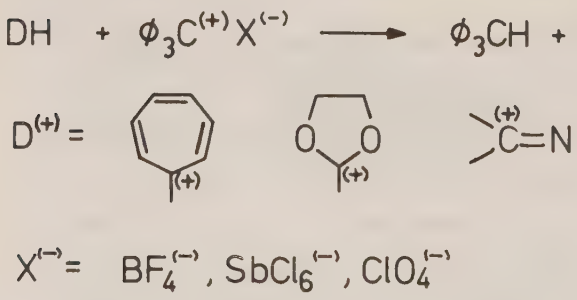
Anhand bereits vorliegender Ergebnisse wurden das Trityl-Kation 12 und 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-benzochinon (DDQ) 59 als Hydridacceptor gewählt.

5.2.2 Das Trityl-Kation als Hydridacceptor

$\phi_3C^{(+)}X^{(-)}$ $\quad X = BF_4$: 12a

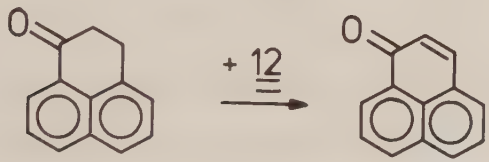
12 $\quad X = ClO_4$: 12b

Das Trityl-Kation 12 ist ein sehr bekannter und häufig eingesetzter Hydridacceptor, der in der Carbeniumion-Chemie gute Erfolge zeigt [16]. Allgemein bekannt sind die Dauben-Reaktion zur Darstellung von Tropyliumionen [67,68], die Herstellung von 1,3-Dioxoleniumionen nach Meerwein [51] oder auch die Volz-Reaktion zur Erzeugung von Carbimmoniumionen [163]:

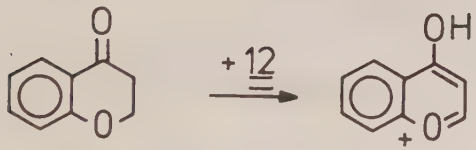


Darüberhinaus lassen sich mit dem Trityl-Kation Hydrideliminierungen aus Boranen [63,164] und verschiedenen einfachen und komplexen metallorganischen Verbindungen z. T. schon bei -78°C realisieren [52,165,166,167]. Weitere Anwendungsmöglichkeiten sind die oxidative Öffnung von Ketalen [168], die Cyclisierung von 1,5-Diketonen zu Pyryliumsalzen [169,170], die Oxidation sekundärer Alkohole zu Ketonen [171], die Oxidation silylierter Alkohole [161] sowie die Aromatisierung von Dihydroaromaten [172]

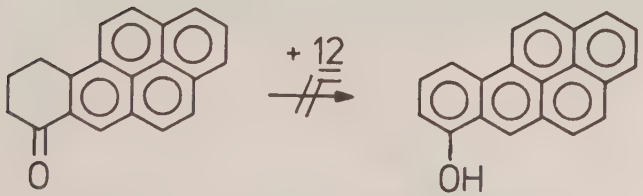
[173,174]. Im Falle substituierter Dihydroaromaten versagt diese Methode aber weitgehend [175,176]. Nur in besonderen Fällen ist auch die Oxidation von Ketonen zu deren α,β-ungesättigten Derivaten möglich; so lassen sich zwar die Ketone 60 [173] und 61 [177] mit 12 dehydrieren, andere Systeme, wie z. B. 62 sind aber gegenüber 12 inert [174]:



60



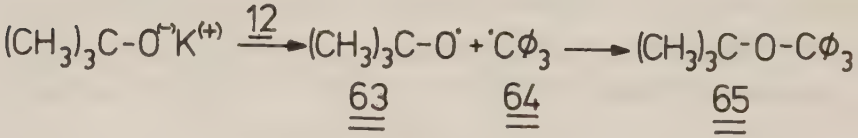
61



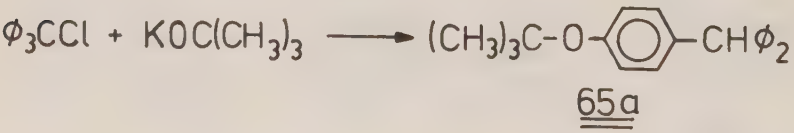
62

Sämtliche Reaktionen werden meist als echte Hydridübertragungen (ionischer Mechanismus) aufgefaßt. Bei größerer sterischer Fülle des Reaktionspartners vermag 12 aber auch unter Elektronentransfer zu reagieren. So bilden sich bei der Umsetzung

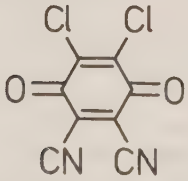
von 12 mit Kalium-t-butanolat zunächst die Radikale 63 und 64; erst deren Kombination ergibt Ether 65 [178]:



Ob 65 in der Tat in dieser formulierten Form vorliegt, wird von den Autoren nicht nachgewiesen; interessant ist jedoch, daß Bartlett [179] bei der Umsetzung von Kalium-t-butanolat mit Tritylchlorid den Ether 65a erhält:



5.2.3 Chinone - insbesondere DDQ als Hydridacceptor



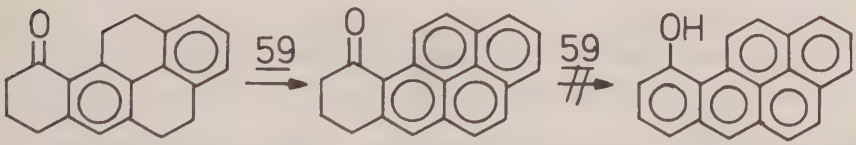
59

Auch die Chinone besitzen, wie schon erwähnt, ein breites

Anwendungsgebiet als Hydridacceptoren [41,42,43,44,45], besonders 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-benzochinon (DDQ) [46]; allgemein steht die Aromatisierung von Di- und Polyhydroaromaten im Vordergrund ihrer Anwendung; 59 hat darüberhinaus eine breite Anwendung auf dem Steroidgebiet gefunden [46].

Die Oxidation sekundärer Alkohole gelingt mit DDQ am Steroidgerüst und an Allylalkoholen, sonst nur in Ausnahmefällen [46, 180]. Wie Tritylderivate vermag auch 59 1,5-Diketone in die Pyryliumsalze zu überführen [181].

Die Dehydrierung von Ketonen zu ihren α,ß-ungesättigten Analoga ist mit 59 (wie schon erwähnt) offensichtlich auf Steroidketone beschränkt [46,153,154]. So wird 66 nur zum Keton 67, nicht aber weiter zum Phenol 68 dehydriert [174]:



66 67 68

Die Umsetzung anderer, mehr oder minder aktivierter Carbonylverbindungen führt nicht oder nur in mäßigen Ausbeuten zu den entsprechenden dehydrierten Produkten [155,182,183,184,185].

Diese für das Trityl-Kation und DDQ vorliegenden Ergebnisse zeigen jedoch, daß eine Hydrideliminierung aus Carbonylverbindungen prinzipiell und bei genügender Aktivierung möglich ist. Es muß sich zeigen, ob die Silylierung genügend aktivierend wirkt, um eine Hydrideliminierung aus den silylierten Enolaten zu ermöglichen.

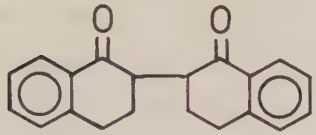
5.3 Aromatisierende Hydrideliminierungen aus silylierten Enolaten

5.3.1 Umsetzung von 57b mit Hydridacceptoren - Optimierungsversuche

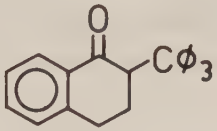
5.3.1.1 Tritylderivate als Hydridacceptoren

Schon die Umsetzung des Enolethers 57b mit dem Tritylperchlorat 12b in Methylenchlorid führt zu einer Reaktion, was sich im Auftreten einer grünlichen Farbe bemerkbar macht. Eine vollständige Entfärbung des Kations 12 tritt aber auch nach 5-stündigem Rühren nicht ein. Nach hydrolytischer Aufarbeitung (unter Bedingungen, die normalerweise Silylenolether unverändert lassen) kann 57b nicht mehr nachgewiesen werden; die gewünschte Aromatisierung ist aber nur zu etwa 50% eingetreten; neben α-Naphthol kann als weiteres Produkt nur α-Tetralon 57a (durch Desilylierung von 57b) nachge-

wiesen werden. Trityliertes Tetralon 70 oder Dimerisierungsprodukt 69 entstehen nicht in nachweisbaren Mengen.



69

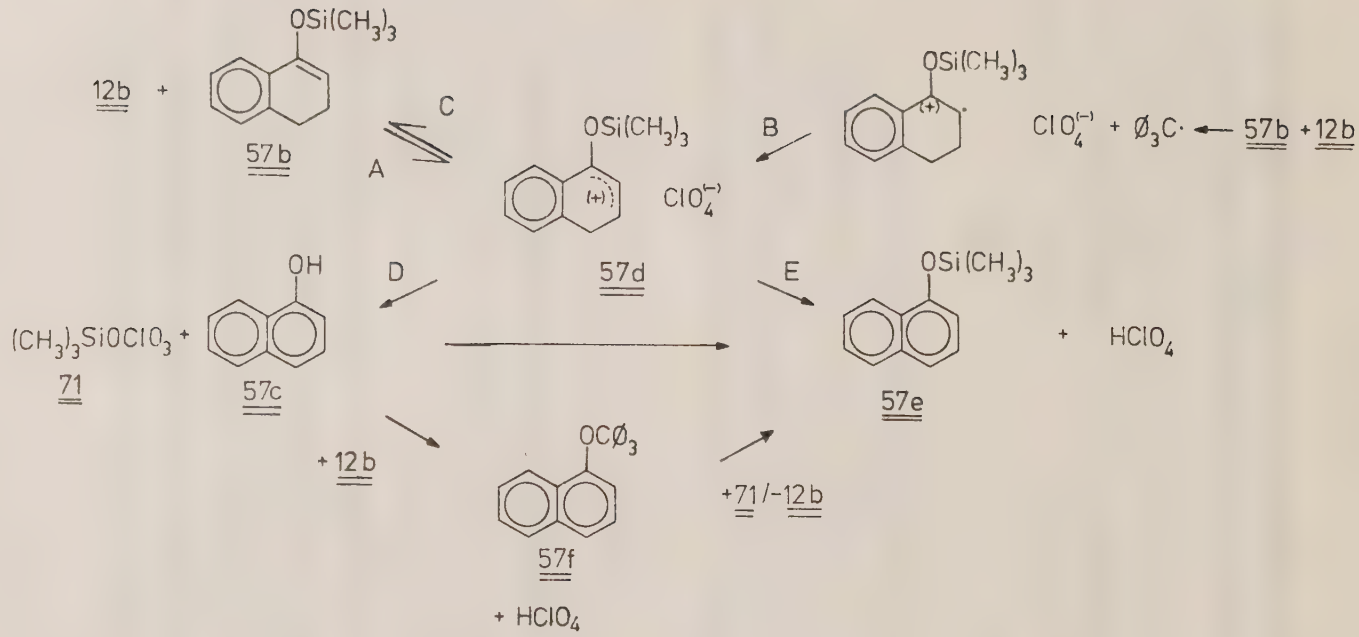


70

Das für die Optimierung der Reaktion entscheidende Problem scheint demnach die Desilylierung von 57b zu 57a darzustellen. Mechanistische Uberlegungen unter der Annahme eines ionischen (A) und radikalischen (B) Reaktionsweges führen zu folgenden Vorstellungen:

Der Enolether 57b reagiert zunächst mit 12b entweder unter Hydrideliminierung (A) oder Elektronenübertragung (B) und anschließender Abstraktion eines Wasserstoffradikals zum silyloxy-substituierten Kation 57d, von dem sich die Produkte ableiten (Wege C,D und E, Schema 12). Ist 57d stabil, so kann bei ionischem Mechanismus die Hydridübertragung reversibel sein (C, 57d → 57b). Die Hydrolyse ergäbe dann Naphthol 57c, Keton 57a bzw. Ether 57b. Das Trityl-Kation reagiert dabei nicht unbedingt vollständig ab.

Ist 57d aber instabil bezüglich einer Desilylierung durch das Perchloratanion, so entsteht zunächst das entsprechende

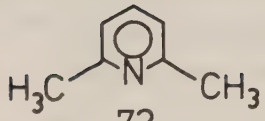


Schema 12: Mechanistische Vorstellungen zur Reaktion von 57b mit 12b

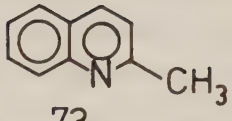
α,ß-ungesättigte Keton, das sofort zum Phenol 57c enolisieren sollte (Weg D). Dabei entsteht das Silylperchlorat 71 [186], das 57c zu 57e silyliert, wobei Perchlorsäure freigesetzt wird. Auch möglich ist die Reaktion von 57c mit weiterem 12b zum Tritylether 57 f, der aber durch die Lewis-Säure 71 [187] zu 57e und 12b gespalten werden sollte.
Als letzte Möglichkeit (Weg E) kommt noch eine direkte Deprotonierung von Kation 57d zu 57e in Frage, wobei ebenfalls Perchlorsäure entsteht.
Als unerwünschte Folgereaktion kann bei den Wegen D und E eine Hydrolyse des Silylenolethers 57b durch die entstandene Perchlorsäure eintreten.

Die Konsequenz dieser Überlegung ist, daß der Zusatz einer Base einige Schwierigkeiten beheben sollte; wird der Weg C begangen, so sollte eine Base des Kation 57d direkt zu dem silylierten Naphthol 57e deprotonieren und damit das Gleichgewicht zum gewünschten Aromatisierungsprodukt hin verschieben. Wird Weg D oder E beschritten, wird durch die Base die entstehende Säure abgefangen und damit die Hydrolyse des Silylenoethers 57b verhindert.

Die zur Lösung dieses Problems einzusetzende Base muß dabei so beschaffen sein, daß eine Reaktion mit dem Trityl-Kation entweder reversibel ist oder ganz unterbleibt. Basen mit dieser Eigenschaft konnten in 2,6-Dimethylpyridin (72) und



72



73

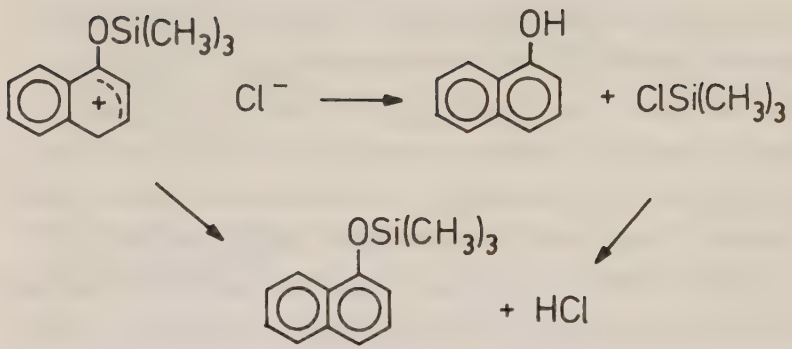
Chinaldin (73) gefunden werden. So können z. B. stöchiometrische Mengen 12b und 72 über Nacht bei Raumtemperatur gerührt werden, ohne daß die charakteristische Tritylfarbe verschwindet; erst ein großer Überschuß an 72 verschiebt das Gleichgewicht ganz auf die Seite des Lewis-Säure-Base-Addukts.

Die Umsetzung des Silylenoethers 57b mit 12b in Gegenwart von 72 führt zu einer nunmehr exothermen Reaktion; auch optisch nimmt sie einen anderen Verlauf; am Anfang tritt eine tiefgrüne Farbe auf; nach beendeter Zugabe des Enolethers 57b ist die Tritylfarbe schon verschwunden, das Reaktionsgemisch ist nun braunrot gefärbt. Nach Hydrolyse und Aufarbeitung kann α-Naphthol in 93%-iger Ausbeute isoliert werden.

Dieses Ergebnis bestätigt die angestellten mechanistischen Überlegungen, läßt aber eine Unterscheidung zwischen den einzelnen Wegen nicht zu.

Die Tatsache, daß die Reaktion nunmehr exotherm verläuft, legte die Frage nahe, ob eventuell schon Tritylchlorid 12c

als Hydridacceptor fungieren kann. Die Umsetzung von 57b mit 12c wurde zunächst ohne Zusatz einer Base durchgeführt. Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur sehr langsam; so läßt sich der Silylenolether 57b noch nach 50-stündigem Rühren nachweisen; daneben entstehen aber Triphenylmethan, Phenol 57c und auch Keton 57a. Der Abbruch der Reaktion nach 120 Stunden ergibt nach der Hydrolyse 29% 57c und 71% 57a. Der Zusatz der Base 72 hat das Ausbleiben jeglicher Reaktion zur Folge; selbst nach 150-stündigem Rühren liegt 57b noch unverändert vor, Triphenylmethan ist nicht entstanden.
Es darf angenommen werden, daß unter diesen Umständen die Ionisierung des Tritylchlorids (12c) unterbunden wird. Die Ionisierung von 12c kann prinzipiell auch durch Basenkatalyse erfolgen, das Ausmaß ist aber dabei sehr gering (< 2%) [188].
Zusätzlich hängt die katalytische Wirkung der Lewis-Basen auch von ihren sterischen Verhältnissen ab; so ist z. B. HMPT trotz größerer "Donizität" (=Lewis-Basizität)[188] weniger wirksam als Pyridin. Da aber 2,6-Lutidin (72) sogar mit dem Trityl-Kation nicht vollständig unter Adduktbildung reagiert, kann eine katalytische Wirkung von 72 bei der Ionisierung von 12c ausgeschlossen werden.
Die Tatsache, daß die gewünschte Aromatisierungsreaktion ohne Zusatz einer Base mit Tritylchlorid gelingt, läßt das Entstehen von HCl während der Reaktion plausibel erscheinen: Die entstehende HCl kann dann die Ionisierung von weiterem Tritylchlorid katalysieren [189,190]. Durch Zusatz einer Base wird die Säure abgefangen, was die Reaktion extrem verlangsamt:



Der Zusatz einer Lewis-Säure zum Tritylchlorid 12c sollte je nach ihrer Art die (vollständige) Ionisierung von 12c bewirken. Es kann erwartet werden, daß die Aromatisierungsreaktion unter solchen Bedingungen ähnlich der mit 12b (ohne Base) als Hydridacceptor verläuft. Da aber nach Reetz und Maier [191,192] Silylenolether mit tertiären Alkylhalogeniden und Titantetrachlorid glatt unter tert.-Alkylierung reagieren, interessierte es, ob der Umsatz von 57b mit 12c in Gegenwart von Titantetrachlorid neben der Aromatisierung auch zu nachweisbaren Mengen an trityliertem Tetralon 70 führt. Die Durchführung der entsprechenden Reaktion ergibt aber nur α-Naphthol (46%) und Keton 57a (49%), aber kein 70; dieses Ergebnis ist identisch mit dem für 12b als Hydridacceptor erhaltenen (ohne Base), was nicht überrascht.

5.3.1.2 Chinone als Hydridacceptoren

Nachdem die gewünschte Aromatisierungsreaktion mit dem Trityl-Kation unter Zusatz einer Base in sehr guten Ausbeuten abläuft, sollte versucht werden, die gleiche Umsetzung mit DDQ als Hydridacceptor durchzuführen.
Die Reaktionsdurchführung gestaltet sich sehr einfach. Zutropfen einer benzolischen Lösung von DDQ zu einer Lösung des Silylenolethers 57b führt ebenso wie beim System Trityl-Kation/Base zu einer exothermen Reaktion; auch hier tritt anfänglich die schon beobachtete tiefgrüne Farbe auf. Nach Hydrolyse und Aufarbeitung erhält man 76% α-Naphthol
Das erheblich weniger reaktive Chloranil reagiert unter gleichen Bedingungen viel langsamer; der Abbruch der Reaktion nach 60-stündigem Rühren ergibt etwa 60% Naphthol.

Nach diesen erfreulichen Ergebnissen für das Testsystem 57b sollte zunächst die Anwendbarkeit der Methode geprüft werden.

5.3.2 Aromatisierende Hydrideliminierungen aus O-silylierten-Enolaten

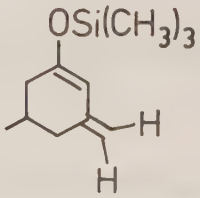
5.3.2.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die Anwendbarkeit dieser Reaktion wurde an einigen leicht

zugänglichen bzw. käuflichen Sechsringketonen überprüft. Die Silylierung erfolgt nach der Standardvorschrift von House [193] mit Trimethylchlorsilan und Triethylamin bzw. Lithiumdiisopropylamid (LDA) als Base. Sämtliche Silylierungen verlaufen glatt, wobei die Verwendung von LDA als Base etwas bessere Ausbeuten an Silylenolether ergibt (Tabelle 11). Die Reaktionen wurden nicht optimiert.

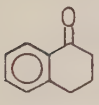
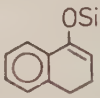
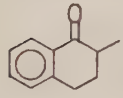
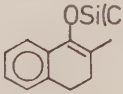
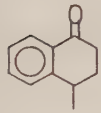
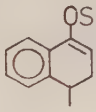
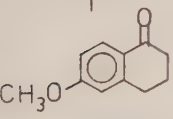
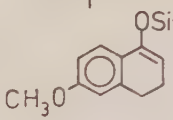
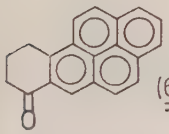
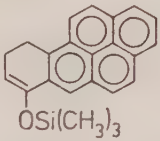
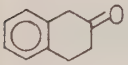
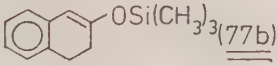
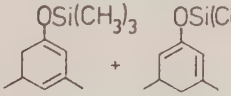
Eine Trennung der Silylenolether von eventuell noch vorhandenem Ausgangsketon ist wünschenswert, aber nicht unbedingt notwendig, da dadurch die anschließende Umsetzung nicht beeinträchtigt wird. Zudem ist die Trennung von Phenol und Keton leichter möglich.

Die Silylierung von 79a ergibt die zwei Isomeren 79b und 79c, die nicht getrennt wurden. Das ^{1}H-NMR-Spektrum läßt eine grobe Abschätzung des Isomerenverhältnisses zu; danach entstehen beide zu etwa gleichen Teilen; die Bildung des ebenfalls möglichen Silylenolethers 79e mit exocyclischer Doppelbindung wurde nicht beobachtet.



79e

Tabelle 11: Silylierung einiger Sechsringketone

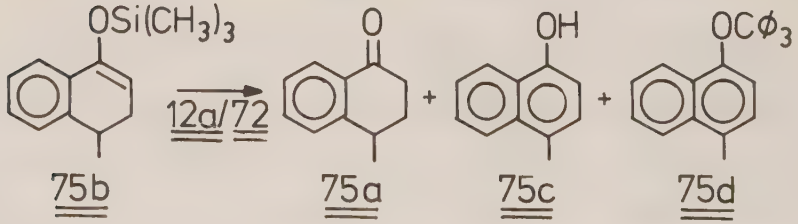
Keton	Silylverbdg.	Methode[a]	Ausbeute[b] (%)
 (57a)	 (57b)	A	81
 (74a)	 (74b)	A	71
 (75a)	 (75b)	A	88
 (76a)	 (76b)	A	87
 (62a)	 (62b)	A B	71 91
 (77a)	 (77b)	A	78
(78a)	(78b)	A B	63 89
(79a)	 (79b) + (79c)	A	83

a) A: Et_3N als Base, B: LDA als Base;
b) Ausbeuten nicht optimiert.

5.3.2.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse der anschließenden Aromatisierungsreaktion sind in Tabelle 12 angegeben.

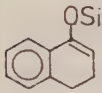
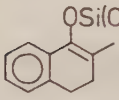
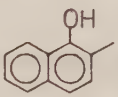
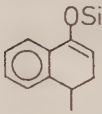
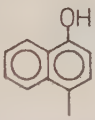
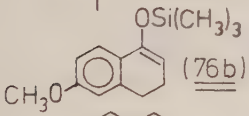
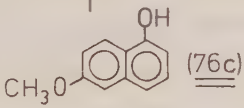
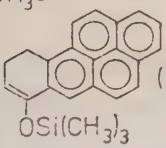
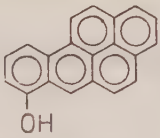
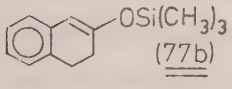
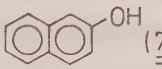
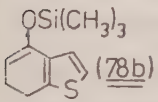
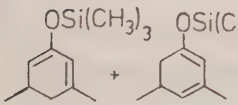
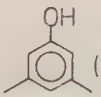
Wie Tabelle 12 zeigt, lassen sich Derivate des α-Tetralons sowohl mit dem System Trityl-Kation/2.6-Lutidin als auch mit DDQ glatt aromatisieren. Eine Ausnahme bildet 75b, das mit DDQ eine gute, mit dem Trityl-Kation dagegen nur eine mäßige Ausbeute an Naphthol 75c ergibt. Neben Keton 75a lassen sich bei dieser Reaktion noch Triphenylmethan und das O-tritylierte Naphthol 75d isolieren:



75b 75a 75c 75d

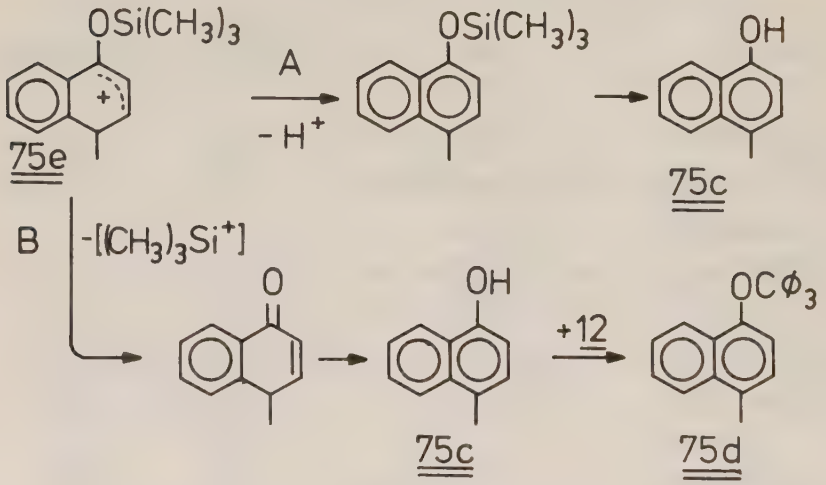
Die analoge Reaktion mit dem Tritylperchlorat 12b bringt keine wesentliche Verbesserung der nur geringen Naphtholausbeute. Diese unterschiedliche Reaktionsweise von DDQ und dem System 12/72 überrascht zunächst, führt aber zu modifizierten

Tabelle 12: Umsetzung von Silylenolethern cyclischer Sechsringketone mit Hydridacceptoren

Silylverbdg.	Phenol	Hydrid acceptor	Ausbeute(%)
 (57b)	(57c)	12b 59	93 76
 (74b)	 (74c)	12a	95
 (75b)	 (75c)	12a 12b 59	25 36[b] 89[b]
 (76b)	 (76c)	12a 59	51[a] 66[b]
 (62b)	 (62c)	12a	84
 (77b)	 (77c)	12a	0
 (78b)	(78c)	12a	59
 (79c) (79b)	 (79d)	12a 59	21 33[c]

a) als Acetat isoliert; b) nicht isoliert, ^{1}H-NMR vom Rohprodukt; c) 5 Std. Rückfluß in Benzol.

mechanistischen Vorstellungen (Schema 13). Zunächst bildet



Schema 13: Reaktion von 75b mit Hydridacceptoren

sich das Kation 75e, das dann unter Deprotonierung (A) zum silylierten Phenol reagiert. Für DDQ als Hydridacceptor ist dieser Weg gesichert; man isoliert eindeutig $DDQH_2$ und nicht das silylierte Hydrochinon. Offensichtlich gelingt die Deprotonierung mit $DDQH^-$ als Base schnell, wohingegen sie mit 2,6-Lutidin wegen der 4-ständigen Methylgruppe sterisch gehindert ist, so daß die Desilylierung (B) konkurrieren kann. Das dabei entstehende Naphthol 75c reagiert dann mit weiterem 12a zum Tritylether 75d.

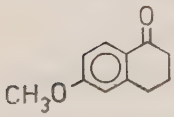
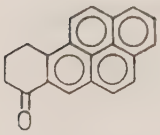
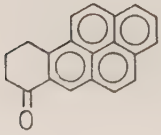
Alle anderen α-Tetralon-Derivate der Tabelle 12 besitzen keinen Substituenten in der 4-Position, der eine Deprotonierung erschweren könnte. Da zu 75d analoge Verbindungen nicht entstehen, kann auch in diesen Fällen ein Hydrideliminierungs-Deprotonierungs-Mechanismus angenommen werden (wobei die Hydrideliminierung ionisch oder radikalisch (zweistufig) erfolgen kann).

Erstaunlich ist, daß ein Methoxy-Substituent im annellierten Phenylring die Reaktion nicht unwesentlich beeinflußt (76b→ 76c), und zwar für beide Hydridacceptoren 12 und 59 in gleicher Weise. Interessanterweise führt auch die katalytische Dehydrierung von 76a zu 76c zu schlechteren Ergebnissen als beim unsubstituierten α-Tetralon (vgl. Tabelle13).

Die Aromatisierungsreaktion versagt beim Silylenolether des ß-Tetralons. Triphenylmethan entsteht nur zu weniger als 20%; daneben können noch etwa 30% ß-Tetralon, aber kein ß-Naphthol nachgewiesen werden. Die Filtration an Aluminiumoxid liefert u. a. Substanzen, die im ^{1}H-NMR-Spektrum sehr breite Signale im aromatischen Bereich ergeben. Möglicherweise ist in diesem Fall ein der Hydrideliminierung bevorzugter radikalischer Reaktionsweg anzunehmen.

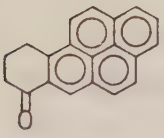
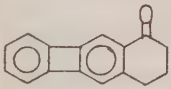
Die Dehydrierung der Cyclohexenonderivate 79b und 79c gelingt ebenfalls nicht in guten Ausbeuten. Die Reaktion mit

Tabelle 13: Aromatisierung von Sechsringketonen nach konventionellen Verfahren

Keton	Methode	Reaktions-bedingungen	Aus-beute	Lit.
	kat. Dehydr. (Cu-ZnO-Kat.)	7 Std., 250°C	73	194
	kat. Dehydr. (Pt/Na_2SO_4/ $Mn(NO_3)_2$ auf Al_2O_3)	180°C	97	194
	Schwefel	4 Std., 240°C	40	194,195
	Selen	9 Std., 330°C	75	194,195
	kat. Dehydr. (30% Pd auf Kohle)	3 Std., 300°C	50 - 60	194
	Schwefel	80min., 210°C	19 - 30	174
	Selen	2 Std., 320°C	Spuren	174

Fortsetzung nächste Seite

Fortsetzung Tabelle 13

Keton	Methode	Reaktions-bedingungen	Aus-beute	Lit.
	kat. Dehydr. (Pd)	4 Std., 240°C	62	174
	kat. Dehydr. (Fe_2O_3 auf Al_2O_3, Wasserdampf)	4 sec., 525°C	84	194
	Schwefel	1 Std., 247°C	60	194
	kat. Dehydr. (Pd)		50	194
	Schwefel		29	194
	Schwefel	30 min., 240°C	37	196

dem Trityl-Kation führt größtenteils zur Addition, was durch Pyrolyse des Destillationsrückstandes gezeigt werden kann (dabei entsteht Triphenylmethan). Auch in diesem Fall ist die Dehydrierung nach anderen Methoden nicht mit überragenden Ergebnissen möglich (Tabelle 13).

Besonders erfreulich ist die glatte Umwandlung von 62b nach 62c, da einerseits die Dehydrierungen mit Schwefel und Selen an diesem System weitgehend versagen, andererseits die katalytische Dehydrierung auch nur unter recht drastischen Bedingungen möglich ist. 62c und analoge Verbindungen stellen oxidierte Formen der Metabolite von carcinogenen Kohlenwasserstoffen dar, die zur Zeit besonderes Interesse finden [174, 197,198].

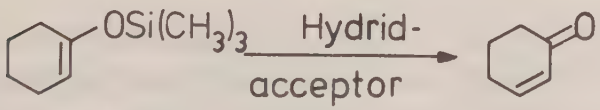
Bei Betrachtung der Tabellen 12 und 13 wird deutlich, daß der Vorteil der neu entwickelten Methode gegenüber den konventionellen Verfahren vor allem in der Milderung der Reaktionsbedingungen liegt. Während Dehydrierungen mit Schwefel oder Selen, aber auch die katalytischen Verfahren recht hohe Reaktionstemperaturen erfordern, gelingt die Aromatisierung nach dem hier beschriebenen Verfahren durch einfaches Rühren bei Raumtemperatur. Diese Milderung der Reaktionsbedingungen kann unter Umständen von wesentlicher Bedeutung sein, da es bei hohen Reaktionstemperaturen oft zu einer Reihe von Neben-

reaktionen wie Dehydratisierung, Abspaltung von Methoxygruppen aber auch zu Änderungen des Kohlenstoffgerüsts kommen kann [194].

5.4. Versuchte Hydrideliminierung aus aliphatischen Silylenolethern und O-silylierten Keten-Ketalen

5.4.1 Versuchte Hydrideliminierung aus aliphatischen Silylenolethern

Nach den guten Ergebnissen bei der aromatisierenden Hydrideliminierung aus cyclischen Systemen sollte nun versucht werden die analoge Reaktion an aliphatischen Silylenolethern durchzuführen.



58b 58c

Einige Zeit vor Beginn dieser Arbeit wurde von Lutz und Friedrich diese Umwandlung durch sensibilisierte Photooxidation beschrieben (20-80% Ausbeute) [199].

Die Ergebnisse der ersten orientierenden Versuche sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 14: Orientierende Versuche zur Reaktion von 58b mit Hydridacceptoren

Hydrid-acceptor	Base	$Ø_3CH$	Produkte [a] 58b	58c	Phenol
12b	72	76%	23%	-	Spuren
12a	72	71%	+	-	-
12a	73	53%	41%	-	-
12a	Pyridin	0	100%	-	-
59	$DDQH^-$	-	+	+	Spuren

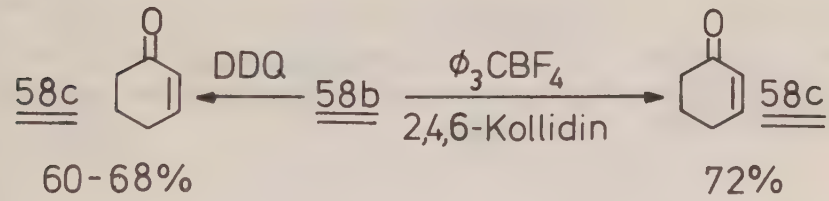
a) +: wurde nachgewiesen im ^{1}H-NMR-Spektrum des Destillats.

Sämtliche Reaktionen wurden bei Raumtemperatur in Methylenchlorid (DDQ:Benzol) als Lösungsmittel durchgeführt. Die Aufarbeitung erfolgte hydrolytisch mit 10%-iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung, gefolgt von der Destillation der flüchtigen Bestandteile.

Wie aus den Ausbeuten an Triphenylmethan (Tabelle 14) ersichtlich ist, läuft die Reaktion prinzipiell in der gewünschten Richtung, nur wenn Pyridin als Base verwendet wird, unterbleibt jegliche Reaktion.

Im Falle der Tritylderivate als Hydridacceptoren konnte aber im Destillat bei keinem Ansatz Cyclohexenon nachgewiesen werden; nur bei Verwendung von DDQ ist ein erster Nachweis möglich; außerdem konnten im Falle des Tritylperchlorats und des DDQ als Hydridacceptoren Spuren von Phenol erhalten werden (s.u.).

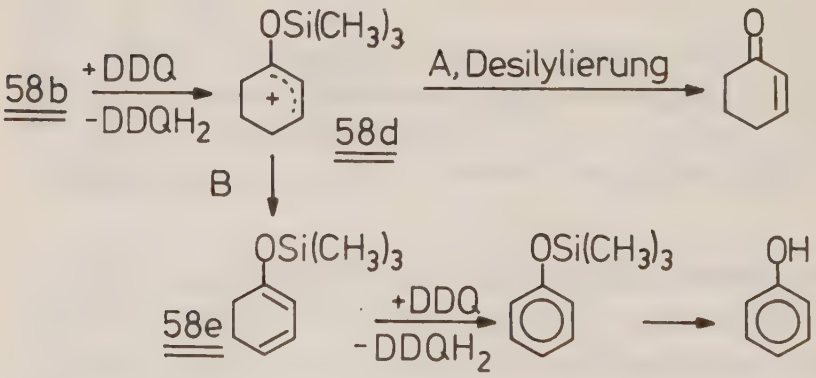
Weitergehende Versuche an diesem System wurden nicht vorgenommen, da bei diesem Stand der Arbeit von Jung und Rathke [200] genau das gleiche Verfahren publiziert wurde; an Stelle von 2,6-Lutidin verwenden sie 2,4,6-Trimethylpyridin als Hilfsbase:



Zur Erlangung guter Ausbeuten (>50%) verwenden sie meist 1.5-2 Äquivalente des Tritylderivats. Die Reaktion scheint aber auf kleine Mengen beschränkt zu sein. So kann dieses Ergebnis bei einem kleinen Ansatz (1 mmol) und anschließender gaschromatographischer Bestimmung des Cyclohexenons reproduziert werden; geht man zu einem 20 mmol Ansatz über und versucht, das Cyclohexenon destillativ zu gewinnen, so führt diese Reaktion nicht zum Erfolg. Die Autoren beschreiben ebenfalls die analoge Oxidation mit DDQ, wobei die erhaltenen

Ausbeuten allerdings geringer sind (10-28%).

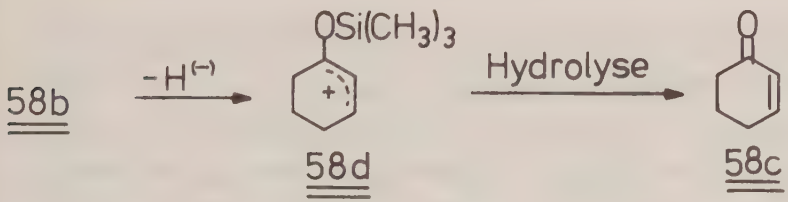
Etwas später publizierte Murai [201] optimierte Bedingungen für die Reaktion mit DDQ als Hydridacceptor. Unter Zusatz von Hexamethyldisilazan als Silylierungsmittel kann die Ausbeute an Cyclohexenon auf 60-68% gesteigert werden. Als Nebenprodukt erhält auch Murai geringe Mengen an Phenol, woraus er auf eine zur Desilylierung (A) konkurrierende Deprotonierung (B) des anfänglich gebildeten Kations 58d schließt:



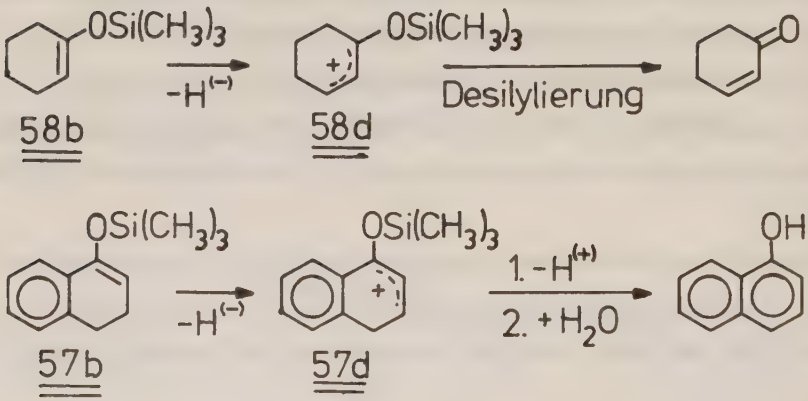
Das dabei entstehende silyloxy-substituierte Dien 58e reagiert dann bevorzugt mit weiterem DDQ zum Phenol.

Jung und Rathke erhalten bei der Durchführung ihrer Reaktion kein Phenol; auch in den eigenen Arbeiten mit dem Tritylfluoroborat 12a als Hydridacceptor kann Phenol nicht nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu tritt bei Verwendung des Tritylperchlorats 12b in Spuren Phenol auf, was sich vermutlich auf die gegenüber dem Tetrafluoroborat geringere Nucleophilie, des Perchlorat-Anions zurückführen läßt; als weitere Triebkraft für die ausschließliche Desilylierung mit dem Tetrafluoroborat-Anion kann die Bildung der energetisch außerordentlich begünstigten Silicium-Fluor-Bindung angesehen werden.

Erstaunlicherweise formulieren Jung und Rathke den Mechanismus ihrer Umsetzung nur bis zum Kation 58d, das ihrer Meinung nach erst bei der hydrolytischen Aufarbeitung in das Enon 58c übergehen soll:



Interessant ist ein Vergleich des von Murai [201] vorgeschlagenen Mechanismus mit dem der unter 5.3 beschriebenen aromatisierenden Hydrideliminierung aus cyclischen Silylenolethern:



Tritt bei der Reaktion von 58b mit DDQ hauptsächlich eine Desilylierung des Kations 58d zu 58c ein, so wird für die Umsetzung von 57b sowohl mit DDQ (59) als auch mit den Tritylderivaten 12 in Gegenwart einer Base die Deprotonierung des entsprechenden Kations 57d für wahrscheinlich gehalten.

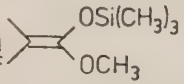
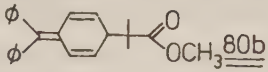
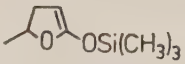
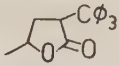
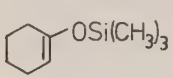
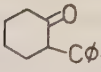
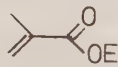
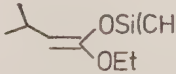
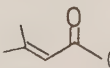
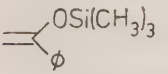
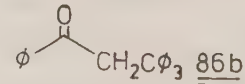
Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß zwischen den beiden Publikationen von Jung und Murai eine weitere Methode zur Umwandlung von 58b nach 58c von Saegusa et. al. [202] beschrieben wurde. Sie beruht auf der Oxidation des Silylenolethers mit Palladiumacetat und liefert von den erwähnten Verfahren die besten Ergebnisse.

Wie schon aus der Zahl der Arbeiten innerhalb eines so kurzen Zeitraumes hervorgeht, stellte die Umwandlung eines Silylenolethers in das entsprechende α,ß-ungesättigte Keton in der Tat eine präparative Lücke dar ; leider kamen die eigenen Anstrengungen auf diesem Gebiet zu spät.

5.4.2 Versuchte Hydrideliminierung aus O-silylierten Esterenolaten - Tritylierung von Carbonylverbindungen

Die Umsetzung der Keten-Ketale 80a-82a (Tabelle 15) mit dem Trityl-Kation 12 führt nicht zu der gewünschten Hydrideliminierung; im ^{1}H-NMR-Spektrum der Rohprodukte ist Triphenylmethan auch nicht in geringen Mengen nachweisbar. Es zeigt sich, daß keine Eliminierungs- sondern eine Additionsreaktion zu den tritylierten Estern 80b-82b (Tabelle 15) eintritt. Im Falle von 82a wurde ein analoger Versuch mit DDQ als Hydridacceptor durchgeführt, der aber auch nicht

Tabelle 15: Umsetzung von Silylenolethern und O-Silyl-Keten-Ketalen mit Tritylderivaten

Silylverbdg.	Tritylderivat (Base)	Produkt	Ausbeute und Literatur[a,b]
80a 	12b (72)	 80b	87%[a]
81a 	12a (72)	 81b	67%[a]
82a	12a (72)	82b	63%[a]
58b 	ϕ_3CCl 12c	 58h	—[a]
58b	12c / $TiCl_4$	58h	+[a]
83a	12c	83b	—[a]
83a	12c / $TiCl_4$	83b	31[a]
84a	12a	 84b	50[200]
85a 	ϕ_3COEt/BF_3	 85b	10[200]
86a 	12a	 86b	60[200]
58b	ϕ_3COEt/BF_3	58c	45[200]
83a	ϕ_3COEt/BF_3	83c	20[200]

a) diese Arbeit, b) +: wurde qualitativ nachgewiesen.

zum Eliminierungsprodukt führte. Nach den eigenen und referierten Arbeiten des vorigen Abschnitts ist es besonders erstaunlich, daß diese Tritylierungsreaktion prinzipiell auf O-silylierte Ketonenolate übertragbar ist. Unter etwas modifizierten Reaktionsbedingungen ($Ø_3CCl/TiCl_4$ [191,192]) tritt in allerdings geringer Ausbeute eine Addition zu den α-tritylierten Carbonylverbindungen ein; mit Tritylchlorid ohne den Zusatz einer Lewis-Säure kann bei den einfachen Silylenolethern nur die konkurrierende Eliminierungsreaktion beobachtet werden. Tabelle 15 zeigt die Ergebnisse dieser Umsetzungen zusammen mit denen einiger relevanter, von Jung und Rathke[200] beschriebener Reaktionen.

Im Falle des tritylierten Lactons 81b können prinzipiell zwei isomere Formen entstehen (Methyl- und Tritylgruppen cis- bzw. trans-ständig). Das ^{13}C-Spektrum dieser Verbindung zeigt nur einen Satz von Signalen; im ^1H-NMR-Spektrum (Abb. 8) ist allerdings neben dem Dublett der CH_3-Gruppe ein weiteres Dublett sehr geringer Intensität zu sehen, das wahrscheinlich von der zweiten isomeren Form herrührt. Es ist vernünftig, die bevorzugte Bildung des trans-Isomeren von 81b anzunehmen. Diese Annahme kann weiter bestätigt werden durch den im ^1H-NMR-Spektrum von 81b auftretenden, ausgeprägten Phenylgruppeneffekt [203] auf die chemische Verschiebung der H-Atome 1 und 4. Abb. 8 zeigt das Protonenresonanzspektrum von 81b

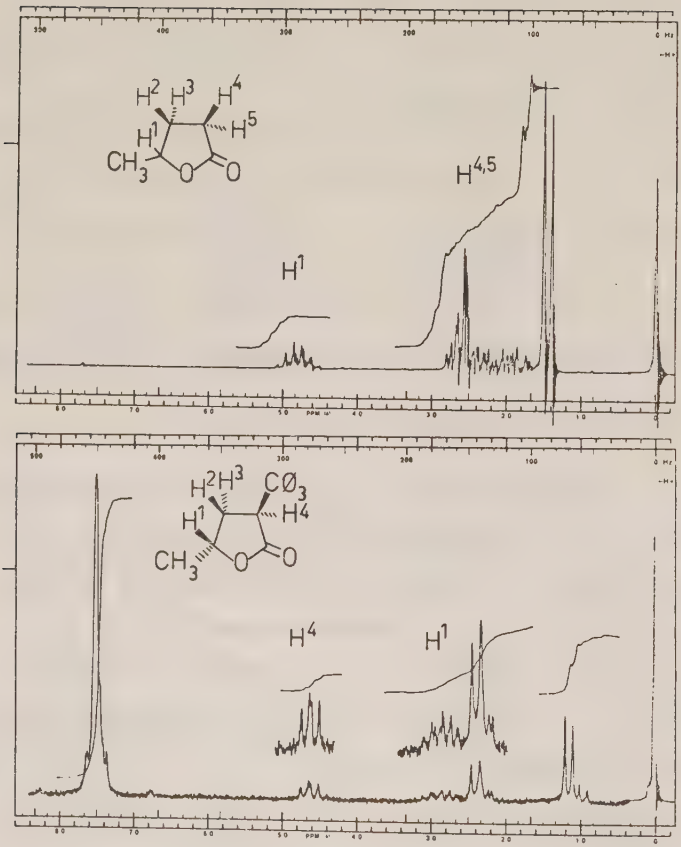
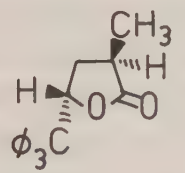


Abb. 8: ^{1}H-NMR-Spektrum des 5-Methyl-4,5-dihydro-2(3H)-furanons und des tritylierten Lactons 81b.

zusammen mit dem des 5-Methyl-4,5-dihydro-2(3H)-furanons. Die in Abb. 8 vorgenommene Zuordnung der Signale zeigt, daß in 81b das H-4-Atom gegenüber dem methylsubstituierten Butyrolacton um etwa 2.2 ppm nach tiefem, das H-1-Atom hingegen um etwa den gleichen Betrag nach hohem Feld verschoben ist.

Zieht man Molekülmodelle zu Rate (z. B. Framework Molecular Modells, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J.), kann anschaulich gezeigt werden, daß in der günstigsten (trans-) Konformation das H-1-Atom genau oberhalb eines Phenylringes (Hochfeldverschiebung), das H-4-Atom aber etwa in einer Ebene mit den Kohlenstoffatomen eines jeden der beiden anderen Phenylringe und damit in deren entschirmenden Bereich zu liegen kommt.
Bei der Strukturbestimmung von 81b schien dieser für die H-1- und H-4-Atome gegenläufige Effekt zunächst unwahrscheinlich, weshalb auch Struktur 81c, in der die Positionen der

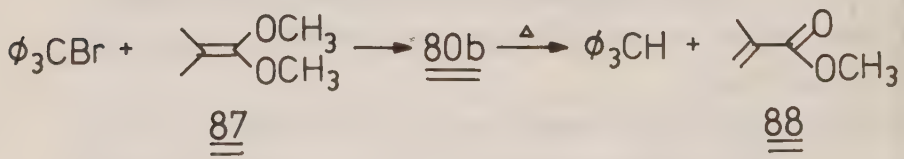


81c

Trityl- und der Methylgruppe vertauscht sind, diskutiert wurde. Daß in der Tat 81b und nicht 81c vorliegt, kann durch "gated decoupling" [204,205] der entsprechenden ^{13}C-NMR-Signale gezeigt werden.

Der Phenylgruppen-Effekt kann nun nicht nur als Indiz, sondern als Beweis für das überwiegende Vorliegen der trans-Form von 81b angesehen werden, da er in der entsprechenden cis-Form nicht möglich ist; andererseits wird durch diese Überlegung auch die Vermutung bekräftigt, daß das zweite Dublett geringer Intensität im Spektrum von 81b (Abb. 8) in der Tat vom cis-Isomeren herrührt, da es gegenüber dem Dublett des trans-Isomeren nach hohem Feld verschoben ist.

Der Ester 80b ist bereits früher ausgehend von Tritylbromid und dem Dimethylketal 87 erhalten worden [206], seine genaue



87 88

Struktur konnte aber erst später ermittelt werden [207]. Bei diesen Untersuchungen wurde auch festgestellt, daß 80b thermisch leicht in Triphenylmethan und den Methacrylsäureester 88 zerfällt. Dieses Ergebnis kann leicht reproduziert werden; nach 20-stündigem Erhitzen auf 100°C (NMR-Rohr) ist in nahezu quantitativer Ausbeute Triphenylmethan entstanden; bei höheren Temperaturen verläuft die Reaktion erheblich schneller. Analoge thermische Zerfallsreaktionen von 81b und 82b scheitern jedoch; selbst nach 20-stündigem Erhitzen

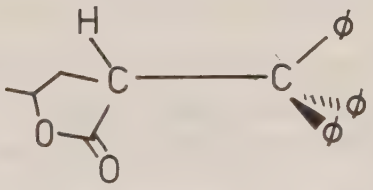
auf 200 °C liegen die Ausgangsverbindungen noch unverändert vor, Triphenylmethan ist nicht entstanden. Eine Additions-Eliminierungsstrategie, die zu den ursprünglich gewünschten α,β-ungesättigten Estern und Lactonen führen würde, ist demnach nicht allgemein realisierbar.

Der Ester 80b stellt das Ergebnis einer p-Addition des Trityl-Kations dar und ist damit ein Beispiel für das mögliche ambidente Reaktionsverhalten der Tritylgruppe [208], das 1919 von Wieland erstmals beobachtet wurde [209].

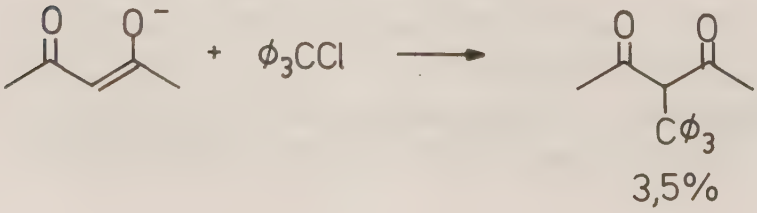
Beim Vergleich der eigenen Arbeit mit der von Jung und Rathke [200] fällt auf, daß sie nur im Falle 86a→86b (Tabelle 15) eine Tritylierung beobachten, also nur dann, wenn keine allylischen H-Atome zur Verfügung stehen. Interessant ist, daß die Umsetzung des Keten-Ketals 84a, das 81a recht ähnlich ist, zu 50% Eliminierungsprodukt führt. Die quantitative Bestimmung wird von den Autoren gaschromatographisch vorgenommen. Möglicherweise entsteht der Methacrylsäureester 84b durch Pyrolyse der entsprechenden Additionsverbindung im Einspritzblock des Gaschromatographen. Ein Indiz dafür stellt die Tatsache dar, daß sie bei allen anderen Ansätzen geringe Mengen des gesättigten Ausgangsketons oder -esters finden, nur im Falle des Keten-Ketals 84a ist das nicht der Fall.
Bei der Reaktion von 85a→85b erhalten sie nur 10% an 85b; es darf vermutet werden, daß auch hier eine Addition des

Trityl-Kations im Vordergrund steht. Über tritylierte Ketone beim Umsatz der Enolether 58b und 83a mit Tritylether und Bortrifluorid als Lewis-Säure wird von diesen Autoren nichts berichtet.

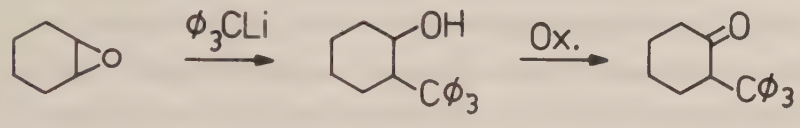
Die gefundene Tritylierungsmöglichkeit O-silylierter Keton- und Esterenolate kann durchaus nützlich und von Interesse sein, da die tritylierten Produkte als pentasubstituierte Ethane aufgefaßt werden können, die möglicherweise theoretisches



Interesse finden [210]. Zudem ist die einfache Umsetzung von Enolaten mit Tritylhalogeniden zur Alkylierung am zentralen C-Atom der Tritylgruppe nur wenig geeignet [208,211]; so liefert z. B. das Enolat des Acetylacetons mit Tritylchlorid nur 3,5% des C-Additionsproduktes [208]:



Eine andere Synthesestrategie, die zur Darstellung von trityliertem Cyclohexanon herangezogen wurde, geht vom Epoxid aus und führt zu einer Gesamtausbeute von 35% an trityliertem Produkt [212]:

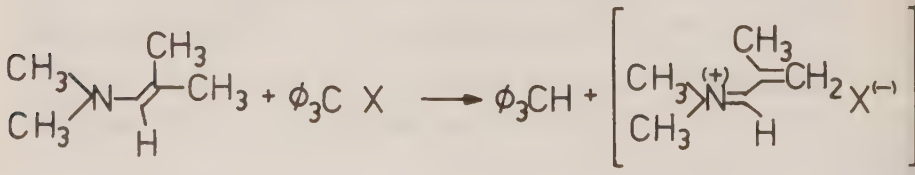


Die gefundene Tritylierungsreaktion stellt eine Variante der von Reetz, Maier und Schwellnus [191,192,213] entwickelten tert.-Alkylierung sowie der ebenfalls schon bekannten Acylierung O-silylierter Keton- und Esterenolate dar [159].

6. Hydrideliminierung aus Enaminen

Zu Iminiumsalzen führende Hydrideliminierungen aus tertiären Aminen wurden schon früher beobachtet [163,214,215,216,217].
Als Hydridacceptoren dienten dabei Diazoniumsalze [214] und Tritylderivate [163,215,216,217].
Die mit silylierten Enolaten erhaltenen z. T. sehr guten Ergebnisse legten den Gedanken nahe, eine Hydrideliminierung aus den elektronisch recht ähnlichen Enaminen zu versuchen.

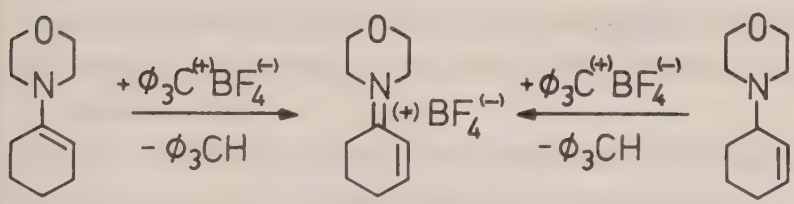
Damico und Broaddus [215] untersuchten 1966 die Reaktion von tertiären Aminen mit Tritylderivaten. Im Zuge mechanistischer Überlegungen kamen sie zu dem Schluß, daß eine Hydrideliminierung aus Enaminen leichter möglich sein sollte als aus aliphatischen tertiären Aminen. Sie konnten diesen Schluß bestätigen, waren aber nicht in der Lage, das dabei entstehende α,ß-ungesättigte Iminiumsalz zu isolieren und zu charakterisieren:



α,ß-ungesättigte Iminiumsalze wurden bislang nur vereinzelt beschrieben und auf anderen Wegen synthetisiert [218,219,220].

Im Rahmen dieser Arbeit interessierte nur, ob bei der Wahl geeigneter Bedingungen das bei einer Hydrideliminierung aus Enaminen entstehende α,ß-ungesättigte Iminiumsalz isoliert werden kann.

Als Testsystem wurde 1-Morpholino-1-cyclohexen (89) verwendet. Nach einigen orientierenden Versuchen gelang es in der Tat mit dem Trityltetrafluoroborat 12a als Hydridacceptor, das gewünschte α,ß-ungesättigte Iminiumsalz 90 in 91%-iger Ausbeute zu isolieren:



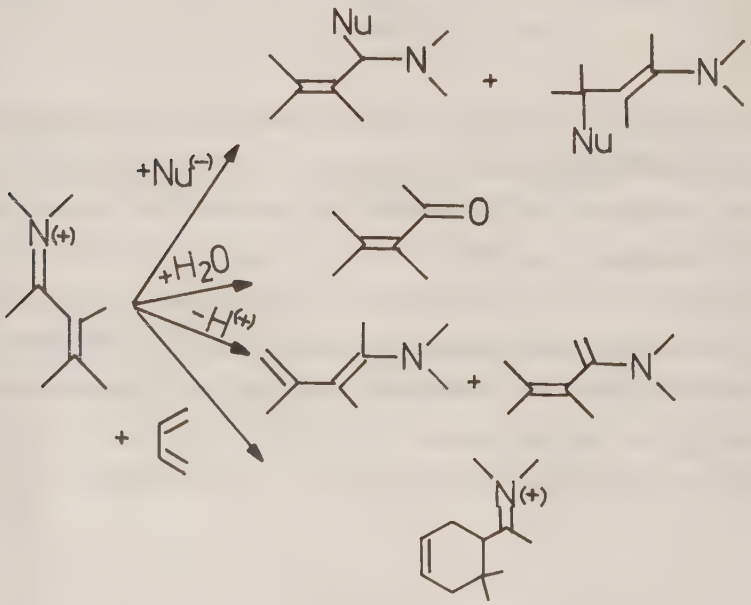
89 90 91

Die Reaktion läuft glatt bei Raumtemperatur ab; wesentlich ist allerdings die Reihenfolge der Zugabe der Reagenzien. Nur das Zutropfen des Enamins zur vorgelegten Lösung des Tritylsalzes führt zum Erfolg. Der umgekehrte Weg resultiert offensichtlich in der Reaktion des Iminiumsalzes 90 mit noch nicht umgesetztem Enamin 89. Diese Reaktion war zwar zunächst hinderlich bei der Darstellung von 90, zeigt aber andererseits, daß 90 und analoge Systeme präparativ recht nützliche Bausteine darstellen können, zumal sie nicht nur aus Enaminen, sondern

auch aus Allylaminen (91→90) in allerdings geringerer Ausbeute (44%) zugänglich sind. Die verminderte Ausbeute bei der Reaktion von 91 mit 12a geht möglicherweise auf eine konkurrierende Hydrideliminierung aus dem Morpholinrest zurück.

Sollte sich diese Reaktion verallgemeinern lassen, dürfte sie interessante präparative Möglichkeiten bieten, da Enamine nicht nur aus Ketonen, sondern auch auf anderen Wegen dargestellt werden können [221]; die daraus durch Hydrideliminierung gebildeten α,ß-ungesättigten Iminiumsalze ihrerseits sollten sich auf vielfältige Weise weiter umsetzen lassen. (Schema 13).

Schema 13: Reaktionsmöglichkeiten α,ß-ungesättigter Iminiumsalze (Nu = Nucleophil)



7. Zusammenfassung und Ausblick

Die durchgeführten MO-SCF-Berechnungen an einigen einfachen Lithiumalkylen und die Interpretation der Ergebnisse anhand störungstheoretischer Modellvorstellungen gestattet es, eine Reaktivitätsreihe für mögliche Hydrideliminierungen aus Lithiumalkylen aufzustellen:

ß-Eliminierungen > α-Eliminierung > γ-Eliminierung > Fragmentierung

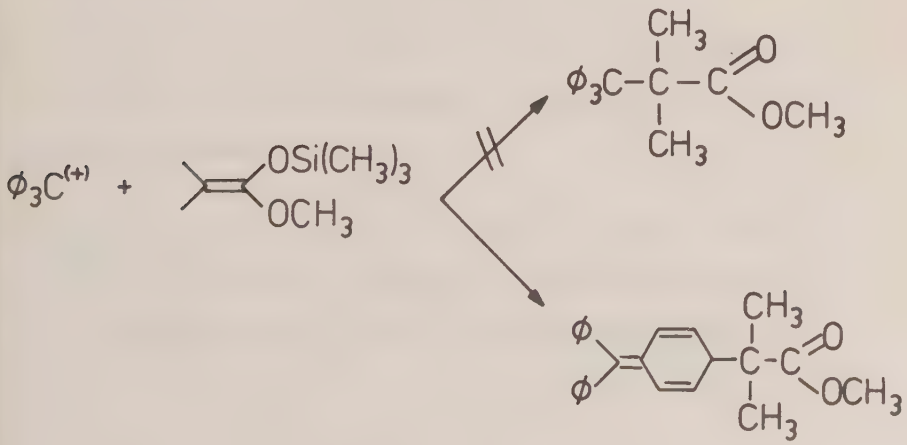
Diese qualitative Aussage sollte nicht auf Lithiumalkyle beschränkt, sondern auf andere metallorganische Verbindungen übertragbar sein.
Für ß-Eliminierungen wird ein bevorzugter anti-Eliminierungsmodus vorhergesagt; darüberhinaus sollte in relevanten Fällen die bevorzugte Bildung des thermodynamisch instabileren Hofmann-Olefins beobachtet werden, was im Gegensatz zu den auf dem gleichen Reaktivitätsmodell beruhenden Vorhersagen für baseninduzierte HX-Eliminierungen steht. γ-Eliminierungen und Grob-analoge Fragmentierungen an metallorganischen Verbindungen sollten theoretisch möglich sein, insofern die dazu notwendigen elektronischen Effekte an den relevanten Wasserstoffatomen existieren.
Ferner konnte durch eine Geometrieoptimierung am Ethyllithium gezeigt werden, daß der ß-Effekt der Kohlenstoff-Lithium-Bindung eine geringfügige Verlängerung der anti-ständigen C-H-Bindung zur Folge hat.

Im präparativen Teil der Arbeit können neue Anwendungsmöglichkeiten für Hydrideliminierungen erschlossen werden; außerdem müssen aber einige Grenzen der Methode erkannt werden. Zunächst gestattet es die Verwendung des Systems Nickelchlorid/Ethylen als Hydridacceptor, die sonst in mehr oder minder ausgeprägtem Maße bestehende Konkurrenz zwischen der Addition des Elektrophils und der Hydrideliminierung durch dasselbe prinzipiell zu vermeiden. Ein Nachteil ist jedoch die Tatsache, daß die Reaktion in guten Ausbeuten nur auf einfache primäre Organometallverbindungen anwendbar ist.
Der Versuch, über die Reaktionssequenz Hydroborierung - At-Komplex-Bildung - Hydrideliminierung- inverse Stevens-Umlagerung eine Addition von Lithiumalkylen an nicht aktivierte Doppelbindungen zu erreichen, gelingt zwar prinzipiell, die erzielten Ausbeuten lassen diesen Weg aber als präparativ nicht sonderlich attraktiv erscheinen.

Erfreulicher sind die mit O-silylierten Keton- und Esterenolaten erhaltenen Ergebnisse, die präparativ in zwei Richtungen weisen. Zum einen konnte ein durchaus brauchbares neues Aromatisierungsverfahren für Sechsringketone entwickelt werden, das sich gegenüber den herkömmlichen Dehydrierungsreaktionen vor allem durch die sehr viel milderen Reaktionsbedingungen auszeichnet. Die Reaktion läuft wahrscheinlich über die Sequenz Hydrideliminierung- Deprotonierung und

unterscheidet sich damit geringfügig von der parallel dazu von Murai [201] publizierten Umsetzung aliphatischer Silylenolether mit DDQ, in der die anfängliche Hydrideliminierung von einer Desilylierung gefolgt wird.

Zum anderen kann die Umsetzung O-silylierter Keton- und Esterenolate mit Tritylderivaten zur Tritylierung von Carbonylverbindungen herangezogen werden. Dabei sind die absoluten Ausbeuten an O-silylierten Keten-Ketalen sehr viel besser als an einfachen Silylenolethern; aber selbst diese geringen Ausbeuten sind in Anbetracht anderer Tritylierungsmöglichkeiten tragbar. Die Tritylierung erfolgt dabei sowohl am zentralen C-Atom der Tritylgruppe als auch in der p-Position derselben. Es fällt auf, daß sämtliche erhaltenen tritylierten Derivate pentasubstituierte Ethane darstellen. Die Synthese der entsprechenden hexasubstituierten Ethane ist auf diesem Weg ohne Blockierung der p-Positionen der Tritylgruppe offensichtlich nicht möglich:



Der Einsatz p-substituierter Tritylverbindungen sollte aber auch diese Einschränkung überwinden lassen (vgl. dazu Rieker et. al. [222]).

Die Hydrideliminierung aus Enaminen befindet sich noch ganz am Anfang der Untersuchung; sollte sich die gefundene Reaktion verallgemeinern lassen, wäre eine systematische Untersuchung der Reaktionsmöglichkeiten α,β-ungesättigter Iminiumsalze möglich, die bislang noch aussteht.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Vorbemerkungen

Alle Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen, Boranen und organischen Ionen wurden unter trockenem und hochgereinigtem Stickstoff durchgeführt.

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden auf dem Kofler Mikro-Heiztisch der Fa. Reichert, Austria bestimmt und blieben unkorrigiert.

IR-Spektren wurden mit dem Spektrographen Perkin-Elmer 457 aufgenommen. Meßwerte in cm^{-1}. Bandenintensität: vs (sehr stark), s (stark), m (mittel), w (schwach).

^{1}H-NMR-Spektren wurden mit den Geräten der Fa. Varian T-60 (60 MHz) und XL-100 (100 MHz) aufgenommen.
Als Standard wurde Tetramethylsilan verwendet; Lösungsmittel war deuteriertes Chloroform (wenn nicht anders angegeben; Meßwerte in δ).

^{13}C-NMR-Spektren wurden an den Kernresonanzgeräten CFT-20 (20 MHz)und XL-100 (25,2 MHz) der Firma Varian aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde, wenn nicht anders angegeben,

deuteriertes Chloroform verwendet. Als Lock diente ^{2}H intern in den verwendeten Lösungsmitteln. Meßwerte in δ.

^{11}B-NMR-Spektren wurden am Gerät XL-100 (Fa. Varian, 32.1 MHz) aufgenommen; als Referenzsignal diente Bortrifluoridetherat (extern); Meßwerte in δ.

Massenspektren wurden an den Geräten CH 7A (Elektronenstoßionisation, EI) und CH 711 (Felddesorption, FD) der Fa. Varian aufgenommen.

Hochauflösende Massenspektren wurden am Gerät CH 711 der Fa. Varian aufgenommen.

Elementaranalysen wurden in der analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg mit einem Heraeus Mikro-CHN-Verbrennungsautomat (nach Monar) ausgeführt.

Gaschromatogramme (analytisch) wurden am Gerät Perkin-Elmer 900 durchgeführt. Für präparative Arbeiten dienten die Geräte Aerograph A-90-P3 (Fa. Wilkens Instruments) und F-21 (Perkin-Elmer).

Auswertung: Autolab-System I, Spectra Physics, Computing Integrator (Standardprogramm).

Sämtliche verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Verfahren sorgfältig getrocknet [223].

2. Das System Nickelchlorid/Ethylen als Hydridacceptor

2.1 Reinigung und Trocknung des Ethylens

Das in Stahlflaschen verfügbare Ethylen wird zur Befreiung von Sauerstoffresten durch eine Lösung aus Natriumdithionit, Natriumhydroxid und Anthrachinon-ß-sulfonat [224] in Wasser geleitet. Anschließend wird es zur Trocknung durch zwei Säulen mit Silikagel und Phosphorpentoxid geleitet.

2.2 Darstellung der metallorganischen Verbindungen

2.2.1 n-Decyllithium (26a)

aus n-Decylchlorid und Lithium in Ether [66].

2.2.2 4-Phenoxybutylmagnesiumbromid (26d)

288 mg (12 mmol) Mg werden mit einem Körnchen Iod durch Erwärmen angeätzt; nach dem Abkühlen übergießt man mit 5 ml THF und tropft langsam eine Lösung von 2.29 g (10 mmol) 4-Phenoxybutylbromid in 10 ml THF zu; nach einer kurzen Induktionsperiode kommt es zu einer exothermen Reaktion.

Nach Ende der Wärmeentwicklung wird noch zwei Stunden zum Rückfluß erhitzt.

Zur Charakterisierung wird 26d mit festem Kohlendioxid in δ-Phenoxyvaleriansäure überführt [225].
Nach der Aufarbeitung erhält man 1.76 g (91%) δ-Phenoxyvaleriansäure. Zur Reinigung kristallisiert man aus Wasser/Ethanol (2:1) um.

Schmp. 65°C (Lit. [226] 65-66°C)

^{1}H-NMR (TMS extern): δ = 1.86 (m, 4H), 2.46 (t, 2H), 4.03 (t, 2H), 7.06-7.6 (m, 5H), 10.6 (s, 1H).

$C_{11}H_{14}O_3$ (194.23) Ber. C 68.02 H 7.26
Gef. C 68.08 H 7.27

2.2.3 2-Norbornylmagnesiumbromid (26e)

aus 2-exo-Norbornylbromid und Magnesium in Ether [112].

2.2.4 1,9-Nonyldimagnesiumbromid (26f)

aus 1,9-Dibromnonan und Magnesium in Ether [125].
Darstellung der 1,9-Nonandicarbonsäure wie unter 2.2.2.
10 mmol einer etherischen Lösung von 26f ergeben 1.7 g (79%)

1,9-Nonandicarbonsäure.

Schmp. 110°C (Benzol; Lit. [227] 111°C).

2.3 Umsetzung der metallorganischen Verbindungen mit Nickelchlorid und Ethylen

2.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem Dreihalskolben werden 50 ml Ether und 1.3 g (10 mmol) wasserfreies Nickelchlorid bei -20°C vorgelegt; es wird 15 min lang Ethylen eingeleitet. Anschließend werden 10 mmol der metallorganischen Verbindung zugespritzt, worauf nach einiger Zeit eine schwarze Färbung des Reaktionsgemischs auftritt. Nach den unten angegebenen Zeiten wird mit kalter 1 n HCl hydrolysiert und aufgearbeitet.

2.3.2 Umsetzung von Nickelchlorid und Ethylen mit 26a

Reaktionsdauer: 0.5 Std.
Ausbeute: 71% (^{1}H-NMR-spektroskopisch)

2.3.3 mit 26d

20 mmol, 0°C, 25 min.
Kugelrohrdestillation (60°C/ 1 Torr) ergibt 2.35 g eines Gemisches aus 4-Phenoxy-1-buten und Phenylbutylether (50:50,

^{1}H-NMR). Auf eine Trennung wurde verzichtet. 42% 4-Phenoxy-1-buten.

Weitere Versuche wurden durchgeführt bei -20°C (15, 25, 40, 50 min Reaktionszeit) und 0°C (15, 30, 45, 60, 90 min Reaktionszeit). ^{1}H-NMR-spektroskopisch ließen sich aus dem Rohprodukt in keinem Fall mehr als 50% (0°C, 30 min) 4-Phenoxy-1-buten nachweisen.

2.3.4 mit 26e

10 mmol, 0°C, 20 min
Nach Filtration des schwarzen Rohproduktes an 10 g Aluminiumoxid (Akt. II) läßt sich gaschromatographisch (Squalan-Kapillarsäule auf VA, 300 Fuß, 80°C) kein Norbornen nachweisen.

2.3.5 mit 26 f

-20°C, 30 min, 10 mmol
Nach Filtration an Aluminiumoxid ergibt die gaschromatographische Analyse (Silikongummi SE 52, 3.6 m, Ø 1/4 inch, 110°C) 234 mg (19%) 1,8 Nonadien.
Durch Umsetzung von 26 f mit Fenchon [53,54] wurde 1,8-Nonadien als Vergleichssubstanz erhalten.
20 mmol 26f, 6.08 g (40 mmol) Fenchon, Ether, 6 Std. Rückfluß; Destillation (Spaltrohrkolonne) ergibt 0.768 g (31%) 1,8-Nonadien.

Sdp. 145°C (Lit. [228] 142-144°C/740 Torr)

3. Hydrideliminierung aus Boranat-Komplexen

3.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen

3.1.1 9-Borabicyclo(3.3.1)nonan (9-BBN)

ist leicht darstellbar aus 1,5-Cyclooctadien und Diboran [135]; außerdem ist es kommerziell erhältlich (Aldrich).

3.1.2 Trityltetrafluoroborat (12a)

wurde nach Dauben et. al. hergestellt [229].

3.1.3 Triethyloxoniumtetrafluoroborat (40)

nach Meerwein et. al. [230].

3.1.4 9B-Cyclohexyl-9-borabicyclo(3.3.1)nonan (41)

Darstellung nach H.C. Brown et. al. [135].
Zu 6.1 g (50 mmol) 9-BBN in trockenem THF werden bei Raumtemperatur 4.5 g (55 mmol) Cyclohexen gegeben. Man rührt 24 Stunden und destilliert dann unter Stickstoff

das Lösungsmittel ab. Destillation des Rohprodukts ergibt 8.3 g (40.6 mmol) eines klaren Öls; Ausbeute 81%.

Sdp. 90-91°C/ 0.1 Torr

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 23.23, 27.16, 27.45, 27.85, 29.06, 33.22 (breites Signal, C-Atom am Bor), 34.39 (breit, Bor benachbart). - ^{11}B-NMR: δ = -90.2 (s, breit). - MS (EI): m/e = 204 (M^+, 55%), 122 (52%), 94 (70%), 93 (63%), 67 (68%), 53 (55%), 41.5 (100%), 39.5 (34%).

3.1.5 9B-Heptyl-9-borabicyclo(3.3.1)nonan

wurde nicht isoliert, sondern in situ weiter umgesetzt [135].

3.1.6 Darstellung und Charakterisierung von Lithium-9B-phenyl-9B-cyclohexyl-9-boratabicyclo(3.3.1)nonan 37

Zu einer Lösung von 410 mg (2 mmol) Boran 41 in THF gibt man bei 0°C eine equimolare Menge Phenyllithium (in Ether), nach 15-minütigem Rühren ist der Gilman-Test negativ; die Lösung wird eingeengt.

^{11}B-NMR: δ = +15.19 (s) (vgl. dazu Lit. 28)

Überführung in das Tetrabutylammonium-Derivat 42 nach Damico [145].

Eine analog dargestellte Lösung des At-Komplexes wird zu einer Lösung von 1.3 g (4 mmol) Tetrabutylammoniumbromid in Wasser gegeben; sofort fällt ein weißer Niederschlag aus. Mehrmaliges Waschen mit Wasser und anschließendes Trocknen im Vakuum ergibt 0.84 g (1.6 mmol) Tetrabutylammonium-9B-cyclohexyl-9B-phenyl-9-boratabicyclo(3.3.1)nonan 42.

Ausbeute: 80% Schmp. 166°C

IR (Nujol): 3070 (m), 2870 (s), 2665 (w), 2620 (w), 1955 (w), 1880 (w), 1830 (w), 1580 (m), 1485 (s), 1350 (w), 1265 (m), 1200 (s), 1175 (w), 1150 (w), 1130 (w) 1105 (w), 1025 (m), 980 (w), 935 (m), 885 (m), 870 (m), 760 (w), 735 (s), 705 (s).

$C_{36}H_{66}BN$ (523.72)	Ber.	C	82.56	H	12.70	N 2.67
	Gef.	C	82.80	H	12.73	N 2.60

3.1.7 2-Cyclohexyl-1.3.2-benzo-dioxaborol (38)

Darstellung nach H. C. Brown et. al. [231]
8.4 g (70 mmol) 1.3.2-Benzodioxaborol, 6.3 g (77 mmol) Cyclohexen, 5 Std. 100°C; Destillation ergibt 8.8 g (44 mmol) eines klaren Öls, das im Kühlschrank langsam kristallisiert.

Ausbeute: 63%; Sdp. 78°C/0.3 Torr (Lit.[231] 80°C/0.4 Torr)

^{1}H-NMR: δ = 0.68-2.21 (m, 11H, Cyclohexyl), 6.8-7.4 (m, 4H, Phenyl). - ^{13}C-NMR: δ = 17.97 (breit, Bor benachbart), 23.1, 23.46, 24.25 (Cyclohexyl), 108.47 (d), 118.5 (d), 144.8 (s, Phenyl). - ^{11}B-NMR: δ =-35.99 (s. breit). - MS (EI): m/e = 202 (M^+, 23%), 120 (100%), 119 (21%), 67 (17%), 41 (11%).

Der entsprechende At-Komplex konnte wegen seiner thermischen Instabilität nicht charakterisiert werden.

3.2 Darstellung einiger Vergleichssubstanzen zur gaschromatographischen Analyse der Produktgemische

3.2.1 1-Phenyl-1-cyclohexanol (46)

aus Cyclohexanon und Phenyllithium.
4.9 g (50 mmol) Cyclohexanon, 50 mmol einer etherischen Lösung von Phenyllithium; Destillation ergibt 6.3 g (72%) an 46.

Sdp. 64°C/0.1 Torr Schmp. 61°C (Lit. [232] 61-62°C)

^{1}H-NMR: δ = 1.1-1.86 (m, 10H, Cyclohexyl), 2.0-2.3 (s, breit, 1H), 7.1-7.6 (m, Phenyl).

$C_{12}H_{16}O$ (176.25)	Ber.	C 81.77	H 9.15
	Gef.	C 81.93	H 9.31

3.2.2 Bicyclo(3.3.0)octan-1-ol (45)

Die Darstellung erfolgt nach H. C. Brown et. al. [132].
Leider gibt er für den bicyclischen Alkohol keine physikalischen Daten an, so daß eine vollständige Charakterisierung vorgenommen werden muß.
3.75 g (25 mmol) 9B-Ethyl-9-borabicyclo(3.3.1)nonan, 20 ml n-Hexan, 16.6 ml 1.5 n-Butyllithium, 2.0 g (25 mmol) Acetylchlorid; Oxidation mit 6 ml 5n NaOH, 9 ml 30%-iges H_2O_2. Destillation ergibt 2.55 g eines Öls, das bei Raumtemperatur zu kristallisieren beginnt.

Ausbeute 80% Sdp. 83-84°C/ 15 Torr

IR (Film): 3350 (vs), 2940 (vs), 2880 (vs), 1715 (m), 1470 (s), 1450 (s), 1400 (m), 1315 (s), 1295 (m), 1250 (w), 1220 (w), 1200 (s), 1170 (m), 1120 (m), 1070 (m), 1045 (w), 1000 (s), 975 (s), 920 (m), 908 (m), 865 (m), 815 (w).
- ^{1}H-NMR: δ =0.73-1.43 (m), 1.43-1.83 (s), 1.83-2.26 (m), 2.26-2.8 (s, breit). - ^{13}C-NMR: δ =25.58, 33.10, 41.63, 51.83, 91.13. - MS (EI): m/e = 126 (M^+, 4.6%), 98 (7%), 97 (89%), 84 (100%), 83 (21%), 70 (10%), 55 (17%), 44 (13%), 42 (23%), 40 (11%), 29.5 (10%), 27 (13%).

$C_8H_{14}O$ (126.20) Ber. C 76.14 H 11.18
Gef. C 76.08 H 11.27

3.3 Reaktion von 37 mit Hydridacceptoren

3.3.1 Umsetzung von 37 mit 12a

3.3.1.1 in Methylenchlorid bei -78°C

Zu einer Lösung von 20 mmol des At-Komplexes 37 wird bei -78°C eine Lösung von 6.6 g (20 mmol) Trityltetrafluoroborat 12a in CH_2Cl_2 zugetropft. Nach einiger Zeit ist die charakteristische Tritylfarbe verschwunden, das Reaktionsgemisch ist gelblich gefärbt; man rührt eine weitere Stunde bei dieser Temperatur und läßt dann langsam auf Raumtemperatur kommen; das Methylenchlorid wird abdestilliert; der Rückstand wird in trockenem THF gelöst; anschließend wird oxidiert [29]. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 9.8 g Rohprodukt, wovon sich 1.38 g bei 15 Torr und weitere 220 mg bei o.5 Torr destillativ abtrennen lassen (Badtemperatur bis 140°C). Die gaschromatographische Analyse des Destillats (Silikongummi SE 52 auf Chromosorb 3.6 m, Ø 1/4 inch, Additionsmethode) ergibt

bei 110°C: Phenol (26%), Cyclohexanol (5%), Bicyclo(3.3.0)-octan-1-ol (1.2%),
bei 150°C: 1-Phenyl-1-cyclohexen (1%),
bei 175°C: 1-Phenyl-1-cyclohexanol (1%).
Andere Bestandteile wurden nicht identifiziert.

Die Aufarbeitung des Destillationsrückstandes durch versuchte Chromatographie an Aluminiumoxid neutral Akt.II ergibt durch Elution mit Petrolether 2.2 g (45%) Triphenylmethan. Neben anderen, nicht identifizierten Substanzgemischen wurden anschließend 0.9 g einer Substanz erhalten, deren ^{1}H-NMR-Spektrum Alkyl- und Arylprotonen im Verhältnis von 10:15 (ohne weitere Signale) aufwies. Ein weiterer Reinigungsversuch durch Sublimation (110°C/ 0.2 Torr) ergibt ein zähes Öl.
MS (FD): m/e = 687 (2.7%), 448 (2.9%), 446 (3.4%), 432 (2.7%), 424 (2.2%), 372 (6.7%), 371 (3.8%), 369 (5.2%), 368 (5.2%), 352 (2.9%), 340 (15.1%), 339 (2.5%), 328 (3%, 49, M^++2), 327 (19%, 49, M^++1), 326 (100%, 49, M^+), 325 (11%), 324 (53%), 322 (3.5%), 321 (2.5%, $\emptyset_4C$, M^++1), 320 (19%, $\emptyset_4C$, M^+), 316 (2.9%), 314 (2.2%), 288 (2.6%), 274 (3.5%),268 (2.2%), 266 (2.4%), 264 (17.2%), 260 (13.7%), 244 (22.2%), 217 (3.3%).

Weitere Reinigungsversuche wurden nicht unternommen.

3.3.1.2 in Methylenchlorid bei 0°C

Ansatz und Durchführung wie unter 3.3.1.1.
Die gaschromatographische Analyse des Destillats ergibt nur Spuren (weniger als 1%) des gewünschten Alkohols 46.

3.3.1.3 in Acetonitril bei 0°C

Ansatz und Durchführung wie unter 3.3.1.1.
Die gaschromatographische Analyse des Destillats ergibt 1% des Alkohols 46.

3.3.1.4 Quantitative Bestimmung von Cyclohexen

Ansatz und Durchführung wie unter 3.3.1.1.
Auf die oxidative Aufarbeitung wird verzichtet. Statt dessen werden zum Reaktionsgemisch 40 ml trockenes Diglyme gegeben und anschließend leichtflüchtige Bestandteile destilliert (Normaldruck, bis 140°C Badtemperatur); aus dem Destillat lassen sich gaschromatographisch (Additionsmethode, Squalan Kapillarsäule auf VA 300 Fuß, 70°C) 72 mg (4.4%) Cyclohexen nachweisen.

3.3.2 Das Meerwein-Agenz 40 als Hydridacceptor

3.3.2.1 oxidative Aufarbeitung

Zu einer Lösung von 20 mmol des At-Komplexes 37 in Ether werden bei -20°C 3.8 g (20 mmol) des Oxoniumsalzes 40 in Methylenchlorid zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen, rührt noch 2 Stunden und oxidiert; nach Destillation der flüchtigen Bestandteile werden gaschromatographisch nachgewiesen (vgl. 3.3.1.1):

51 mg Bicyclo(3.3.0)octan-1-ol (2%), 182 mg Phenol (9.5%), 101 mg Cyclohexanol (5%), 179 mg 1-Phenyl-1-cyclohexanol (5%).

Zur Bestimmung des Cyclohexengehaltes wurde wie unter 3.3.1.4 verfahren. Die gaschromatographische Analyse ergibt nur Spuren (weniger als 1%) Cyclohexen.

3.3.2.2 Hydrolytische Aufarbeitung

Durchführung und Ansatz wie unter 3.3.2.1. Nach Zugabe von 40 läßt man auf Raumtemperatur kommen und rührt weitere 20 Stunden bei dieser Temperatur. Zur Hydrolyse [233] wird das Lösungsmittel abdestilliert; man gibt 50 ml Diglyme und 6.5 ml Propionsäure zu und erhitzt 4 Stunden zum Rückfluß. Anschließend gibt man 100 ml Ether zu, entsäuert mit 10%-iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und wäscht zweimal mit Wasser. Nach Trocknung und Abdestillieren der Lösungsmittel wird im Vakuum fraktioniert (Spaltrohrkolonne). Es werden 0.8 g (24%) Phenylcyclohexan erhalten.

Sdp. 58°C/ 1 Torr (Lit. [234] 235-236°C/ 760 Torr).

MS (EI): m/e = 161 (7.4%, M^++1), 160(74%, M^+), 118 (9.8%), 117 (71%), 115 (11%), 105 (12%), 104 (100%), 92 (15.6%), 91 (52.5%), 78 (9%), 77 (7%), 59 (10%), 57 (31%), 41 (12%), 29 (14%).

3.3.2.3 Optimierungsversuch durch weitere Verlängerung der Reaktionszeit

Ansatz und Durchführung wie unter 3.3.2.2, aber 72 Std. bei Raumtemperatur rühren. Destillation ergibt 0.56 g (18%) Phenylcyclohexan.

3.3.2.4 Versuchte Darstellung von Heptylbenzol 51

Aus 2.68 g (22 mmol) 9-BBN und 2.15 g (22mmol) 1-Hepten wird bei Raumtemperatur in 40 ml THF das 9B-Heptyl-9-borabicyclo-(3.3.1)nonan dargestellt. Bei -78°C wird eine äquimolare Menge Phenyllithium (in Ether) zugegeben; man hält 1 Stunde bei dieser Temperatur und läßt dann auf Raumtemperatur kommen; das THF wird abdestilliert, zum Rückstand werden 30 ml Ether gegeben. Anschließend wird auf -20°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden 3.8 g (20mmol) 40 in CH_2Cl_2 langsam zugegeben. Man läßt erwärmen und rührt 20 Stunden.
Aufarbeitung wie unter 3.3.2.2.
Das ^{1}H-NMR der flüchtigen Bestandteile (0.47 g, Kugelrohr, 70°C/ 1 Torr) zeigt Spuren aromatischer Protonen, aber sehr breite und intensive Alkylabsorptionen.

3.4 Versuchte Hydrideliminierung aus At-Komplex 39

3.4.1 Umsetzung von 39 mit

3.4.1.1 dem Trityl-Kation 12a

3.6 g (17.8 mmol) Boran 38 werden in 35 ml Ether bei -78°C vorgelegt. Dazu wird unter Rühren eine equimolare Menge an Phenyllithium (in Ether) zugetropft. Man rührt eine Stunde und gibt dann langsam eine Lösung von 5.87 g (17.8 mmol) 12a in Methylenchlorid zu; es wird eine weitere Stunde bei -78°C gerührt, dann läßt man auf Raumtemperatur kommen; nach zwei weiteren Stunden wird aufgearbeitet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert; zum festen Rückstand gibt man 100 ml Wasser und erwärmt 2 Stunden auf 80-90°C; es wird filtriert, anschließend das Wasser abrotiert. Es verbleiben 2.02 g einer grau-weißen Substanz. Die weitere Reinigung einer Probe durch Sublimation ergibt weiße Kristalle.

Schmp. 112°C (Lit. [152]) 110°C (Benzol)) Ausbeute: 58%

2-Phenylbenzo-1.3-dioxa-2-borol;
IR (KBr, vgl. Lit. 235): 3200 (m), 3050 (w), 1639 (w), 1605 (s), 1498,1485 (w), 1471 (s), 1439 (m), 1400 (s), 1372 (s), 1337 (s), 1329 (s), 1316 (s), 1237 (s), 1183 (w), 1147 (w), 1135 (w), 1074 (m), 1070 (s), 1030 (s), 918 (w), 866 (m), 841 (w), 820 (m), 803 (s), 769 (m), 742 (s), 696 (s), 676 (m), 652 (s). - ^{1}H-NMR((D_6)Aceton): δ = 5.86-7.88 (m). - MS (EI): m/e = 197 (10.8%, M^++1), 196 (100%, M^+), 195 (19.5%), 136 (7.5%), 98 (5.7%), 64 (18.2%), 63 (14%).

Das ^{1}H-NMR-Spektrum der in Wasser nicht löslichen Bestandteile (4.3 g) zeigt Signale aromatischer und aliphatischer Protonen im Verhältnis 15:9 (sehr wahrscheinlich 49). Triphenylmethan liegt lt. ^{1}H-NMR nur zu weniger als 10 % vor.

3.4.1.2 dem Oxoniumsalz 40

Bei -78°C wird wie unter 3.5.1.1 der At-Komplex 39 (20 mmol) dargestellt. Nach Erwärmen auf -20°C werden 3.8 g (20 mmol) Oxoniumsalz in Methylenchlorid zugegeben. Man läßt langsam erwärmen und rührt 15 Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend wird oxidiert [236]. Destillation der flüchtigen Bestandteile im Kugelrohr (70°C/ 0.1 Torr) ergibt o.6 g eines Öls, dessen ^{1}H-NMR-Spektrum nur Spuren aromatischer Protonen zeigt.

3.4.1.3 Versuchter Nachweis der Dealkylierungsprodukte Ethylbenzol und Ethylcyclohexan

8.9 mmol At-Komplex 39 werden bei -78°C wie unter 3.5.1.1 dargestellt. Bei -20°C werden 1.7 g (9 mmol) 40 in Methylenchlorid zugegeben. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wird 60 Stunden gerührt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt; der Niederschlag wird unter Stickstoff abgesaugt; er ist nicht löslich in Chloroform, löslich in DMSO; das ^{1}H-NMR-Spektrum (in (D_6)-DMSO) zeigt keine Signale; er enthält Bor (Flammenfärbung) (sehr wahrscheinlich Lithiumtetrafluoroborat).

Die erhaltene Lösung wird gaschromatographisch untersucht (Silikongummi SE 52, 3.6 m, Ø 1/4 inch, 80°C). Ethylbenzol und Ethylcyclohexan lassen sich auch nicht in Spuren nachweisen (Vergleich mit authentischen Proben).

Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein Rückstand, der Bor enthält (Flammenfärbung); das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt aromatische, O-Alkyl und Alkyl-Protonen im Verhältnis 9:6:20; dieses Verhältnis läßt sich durch Bildung von 56 als Monoether-addukt verstehen.

3.5 Versuchte Hydrideliminierung aus At-Komplex 55

Aus 2.02 g (10 mmol) Boran 38 und 10 mmol n-Butyllithium werden bei -78°C 10 mmol des At-Komplexes 55 dargestellt. Nach einer Stunde wird bei dieser Temperatur eine Lösung von 3.3 g (10 mmol) 12a in Methylenchlorid zugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur kommen und rührt weitere 2 Stunden. Das Lösungsmittel wird abgezogen; das ^{1}H-NMR zeigt weniger als 19% Triphenylmethan. Eine weitere Untersuchung des Roh-produkts wird nicht vorgenommen.

4. Hydrideliminierung aus und α-Tritylierung von O-silylierten Keton- und Esterenolaten

4.1 Aromatisierende Hydrideliminierung aus Silylenolethern von Sechsringketonen

4.1.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die Silylierung der eingesetzten Ketone erfolgte nach der Standardvorschrift von House et. al. [193] mit Trimethylchlorsilan und Triethylamin (Methode A) bzw. Lithiumdiisopropylamid (LDA, Methode B) als Base.

4.1.1.1 α-Tetralon (57a) zu 1-Trimethylsilyloxy-3,4-dihydronaphthalin (57b)

Methode A

36.5 g (0.25 mol) 57a, 60.6 g (0.6 mol) Et_3N, 32.6 g (0.3 mol) Trimethylchlorsilan, 100 ml DMF;

Destillation nach Aufarbeitung ergibt 44.1 g (81%) 57b als farblose Flüssigkeit [237].

Sdp. 73°C/ 0.2 Torr

^{1}H-NMR: δ = 0.15 (s, 9H), 2.1-2.8 (m, 4H), 5.1 (t, J=5Hz, 1H), 7.0-7.5 (m, 4H).

4.1.1.2 2-Methyl-α-tetralon(74a) zu 1-Trimethylsilyloxy-2-methyl-3,4-dihydronaphthalin(74b)

Methode A

4.8 g (30 mmol) 74a, 3.88 g (36 mmol) Trimethylchlorsilan, 6.06 g (60 mmol) Triethylamin, 40 ml DMF.

Ausbeute: 4.95 g (71%)

Reinigung einer Probe durch Kugelrohrdestillation (70°C/ 0.5 Torr) ergibt eine farblose Flüssigkeit.

IR (Film): 3081 (w), 3020 (w), 2957 (m), 2910 (m), 2814 (m), 1688 (m), 1650 (m), 1600 (w), 1492 (m), 1453 (w), 1374 (w), 1303 (s), 1275 (m), 1251 (s), 1210 (m), 1194 (s), 1166 (w), 1150 (s), 1087 (s), 998 (m), 970 (m), 915 (s), 890 (s), 845 (vs), 760 (s), 735 (s), 625 (w). - ^{1}H-NMR: δ = 0.2 (s, 9H), 1.8 (s, 3H), 2.0-2.9 (m, 4H), 7.0-7.5 (m. 4H). - MS (EI): m/e = 233 (10%, M^++1), 232(49%, M^+), 231 (13%), 218 (9%), 217 (55%), 203 (10%), 75 (22%), 73 (100%), 45.5 (14 %), 27 (14%).

$C_{14}H_{20}OSi$ (232.40)	Ber.	C 72.35	H	8.67
	Gef.	C 72.70	H	8.28

4.1.1.3 4-Methyl-α-tetralon (75a) zu 1-Trimethylsilyl-oxy-4-methyl-3,4-dihydronaphthalin (75b)

Methode A

16 g (0.1 mol) 75a, 13 g (0.12 mol) Trimethylchlorsilan, 24.2 g (0.24 mol) Triethylamin, 50 ml DMF.

Ausbeute: 2o.4 g (88%)

Reinigung einer Probe durch zweimalige Kugelrohrdestillation (90°C/ 0.5 Torr) ergibt eine farblose Flüssigkeit.

IR (Film): 3040 (m), 2938 (s), 1690 (m), 1640 (s), 1450 (m), 1345 (s), 1249 (vs), 1190 (m), 1141 (m), 1092 (m), 1068 (s), 1019 (m), 870 (vs), 840 (vs), 742 (s). - ^{1}H- NMR: δ = 0.2 (s, 9H), 1.13 (d, J=7 Hz, 3H), 1.6-3.0 (m, 3H), 4.96 (t, J=4.4 Hz, 1H), 7.0-7.5 (m, 4H). - MS (EI): m/e = 233 (10%, M^++1), 232 (48%, M^+), 231 (13%), 218 (12%), 217 (72%), 190 (14%), 147 (19%), 101 (10%), 75 (16%), 73 (100%), 45 (14%).

$C_{14}H_{20}OSi$	(232.40)	Ber.	C	72.35	H	8.67
		Gef.	C	72.00	H	8.27

4.1.1.4 6-Methoxy-α-tetralon (76a) zu 1-Trimethylsilyl-oxy-6-methoxy-3,4-dihydronaphthalin (76b)

Methode A

17.6 g (0.1 mol) 76a, 13 g (0.12 mol) Trimethylchlorsilan

24.2 g (0.24 mol) Triethylamin, 50 ml DMF.

Ausbeute: 21.6 g (87%)

Weitere Reinigung durch Kugelrohrdestillation (120°C/ 0.5 Torr) ergibt eine farblose Flüssigkeit.

IR (Film): 3040 (w), 2995 (w), 2946 (s), 2831 (m), 1640 (s), 1609 (s), 1570 (m), 1495 (s), 1464 (w), 1430 (m), 1360 (s), 1335 (m), 1323 (m), 1308 (m), 1276 (s), 1252 (vs), 1198 (m), 1187 (m), 1160 (s), 1150 (s), 1102 (s), 1034 (s), 921 (s), 880 (s), 845 (vs), 752 (w), 643 (w). - ^{1}H-NMR: δ = 0.2 (s, 9H), 2.0-2.8 (m, 4H), 3.7 (s, 3H), 4.9 (t, J=4.2Hz, 1H), 6.4-6.7 (m, 2H), 7.1-7.4 (m, 1H). - MS (EI): m/e = 249 (15%, M^++1), 248 (80%, M^+), 247 (60%), 233 (37%), 217 (22%), 147 (21%), 75 (13%), 73 (100%), 45 (12%), 28 (19%).

$C_{14}H_{20}O_2Si$ (248.40)	Ber.	C	67.69	H	8.11
	Gef.	C	67.84	H	7.98 .

4.1.1.5 9.10-Dihydrobenzo(a)pyren-7(8H)-on (62a) zu 7-Trimethylsilyloxy-9,10-dihydrobenzo(a)pyren (62b)

Methode A

2.67 g (mmol) 62a, 2.4 g (24 mmol) Triethylamin, 1.3 g (12 mmol) Trimethylchlorsilan, 20 ml DMF.

Ausbeute: 2.8 g gelbe Festsubstanz, die noch (lt. ^{1}H-NMR) 13% Keton 62a enthält (etwa 71%)

Methode B

3.37 g (12.46 mmol) 62a, 20%-iger Überschuß an LDA, 1.5 g (14 mmol) Trimethylchlorsilan, 40 ml THF.

Rohprodukt: 4.06 g einer gelben Substanz

Reinigung durch Umkristallisieren aus n-Pentan ergibt 3.8 g (91%) einer gelben Substanz, die sich am Licht langsam dunkel färbt.

Schmp. 89°C

IR (Nujol): 3040 (w), 1675 (m), 1640 (s), 1300 (m), 1265 (m), 1250 (s), 1231 (m), 1218 (s), 1199 (m), 985 (m), 960 (s), 925 (m), 890 (s), 858 (s), 840 (s), 820 (s), 750 (s), 731 (m), 682 (m). - ^{1}H-NMR: δ = 0.3 (s, 9H), 2.36-2.8 (m, 2H), 3.5 (t, J=9Hz, 2H), 5.5 (t, J=5Hz, 1H), 7.8-8.5 (m, 8H). - MS (EI): m/e = 344 (6%, M^++2), 343 (25%, M^++1), 342 (100 %, M^+), 341 (17%), 327 (14%), 270 (26%), 252 (13%), 239 (11%), 214 (10%), 73 (51%).

$C_{23}H_{22}OSi$ Ber. 342.14398 Gef. 342.1437 (massenspektrometrisch)

4.1.1.6 ß-Tetralon (77a) zu 2-Trimethylsilyloxy-3,4-dihydronaphthalin (77b)

Methode A

4.38 g (30 mmol) 77a, 6.06 g (60 mmol) Triethylamin, 3.88 g (36 mmol) Trimethylchlorsilan, 50 ml DMF.

Ausbeute: 5.1 g (78% farbloses Öl [238]).

^{1}H-NMR: δ = 0.17 (s, 9H), 2.0-2.9 (m, 4H), 5.6 (s, 1H) 6.9-7.1 (m, 4H)

4.1.1.7 6.7-Dihydro-benzo(b)thiophen-4(5H)-on (78a) zu 4-Trimethylsilyloxy-6,7-dihydro-(benzo(b)-thiophen) (78b)

Methode A

4.56 g (30 mmol) 78a, 3.88 g (36 mmol) Trimethylchlorsilan 6.06 g (60 mmol) Triethylamin, 50 ml DMF.

Ausbeute: 4.3 g (63%) leicht gelb-grüne Flüssigkeit, die noch etwas Keton enthält (^{1}H-NMR).

Methode B

3.9 g (25.6 mmol) 78a, 20%-iger Überschuß an LDA, 2.9 g (27 mmol) Trimethylchlorsilan, -78°C, THF.

Ausbeute 5.1 g (89%)

Weitere Reinigung einer Probe durch Kugelrohrdestillation (120°C/ 0.1 Torr) ergibt eine leicht grünlich schimmernde Flüssigkeit.

IR (Film): 3055 (w), 2950 (s), 2900 (s), 2840 (s), 1945 (w), 1878 (w), 1680 (s), 1630 (s), 1535 (s), 1440 (s), 1428 (s), 1395 (s), 1340 (w), 1308 (s), 1250 (s), 1208 (s), 1165 (s), 1140 (m), 1075 (m), 1050 (s), 1015 (s), 1000 (s), 960 (s), 900 (s), 840 (s), 755 (s), 730 (m), 700 (m), 670 (m).
- ^{1}H-NMR: δ = 0.3 (s, 9H), 2.1-2.9 (m, 4H), 4.7 (t, J=4.2Hz, 1H), 7.1 (m, 2H).

$C_{11}H_{16}OSSi$ Ber. 224.0691 Gef. 224.0685
(massenspektrometrisch)

4.1.1.8 3,5-Dimethylcyclohexen-2-on (79a) zu 1-Trimethylsilyloxy-3,5-dimethyl-cyclohexa-1,3-dien (79b) und 1-Trimethylsilyloxy-3,5-dimethyl-cyclohexa-2,6-dien (79c)

Methode A
12.4 g (0.1 mol) 79a, 13 g (0.12 mol) Trimethylchlorsilan, 24.2 g (0.24 mol) Triethylamin, 80 ml DMF.

Ausbeute: 16.4 g (83%) farblose Flüssigkeit Sdp. 80°C/ 12 Torr

Die Isomeren 79b und 79c werden nicht getrennt.

^{1}H-NMR: δ = 0.2 (s, 9H), 0.95 (d, 3H), 1.6-2.4 (m, 6H), 4.5 (s, breit, 1H), 4.9 (m, 0.5H), 5.5 (s, 0.5H). - MS (EI): m/e = 197 (12%, M^++1), 196 (76%, M^+), 181 (57%), 165 (20%), 147 (12%), 82 (32%), 75 (35%), 73 (100%), 45 (45%).

$C_{11}H_{20}OSi$	(196.37)	Ber.	C 67.28	H 10.26
		Gef.	C 67.18	H 10.17

4.1.2 Aromatisierungsversuche

4.1.2.1 Umsetzung von 1-Trimethylsilyloxy-3,4-dihydronaphthalin (57b) mit

4.1.2.1.1 dem Tritylperchlorat (12b)

5.1 g (15 mmol) 12b werden in 30 ml Methylenchlorid suspendiert; dazu wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 3.27 g (15 mmol) 57b zugetropft. Es tritt eine grüne Farbe auf. Nach 5 Stunden ist die charakteristische Tritylfarbe noch wahrnehmbar. Die Reaktion wird abgebrochen; es wird mit Eiswasser hydrolysiert; das ^{1}H-NMR des Rohprodukts zeigt kein 57b, nur Signale von Triphenylmethan, $Ø_3COH$, Keton 57a und α-Naphthol (beide, 57a und 57c, zu je 50%).

4.1.2.1.2 dem Trityl-Kation in Gegenwart von 2,6-Lutidin

6.8 g (20 mmol) 12b werden in 40 ml Methylenchlorid suspendiert; dazu wird eine Lösung von 4.36 g (20 mmol) 57b und 2.6 g (24 mmol) 2,6-Lutidin in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur zugetropft. Es tritt eine tiefgrüne Farbe auf, das Reaktionsgemisch erwärmt sich. Nach beendeter Zugabe des Kations ist die charakteristische Tritylfarbe verschwunden, das Gemisch hat eine braunrote Farbe. Man läßt eine Stunde nachrühren und arbeitet auf.
Das Gemisch wird zweimal mit 50 ml 1n HCl und zweimal mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird abrotiert und das Rohprodukt an 100 g Aluminiumoxid (Woelm, Akt. Super II) chromatographiert (Gradiententechnik). Man eluiert zunächst mit Petrolether 40-60°C das entstandene Triphenylmethan:

4.57 g (94%) Triphenylmethan

Anschließend wird mit Ether das α-Naphthol eluiert.

Ausbeute: 2.6 g (93%)

4.1.2.1.3 Tritylchlorid

2.78 g (10 mmol) Tritylchlorid 12c werden in Methylenchlorid vorgelegt; dazu werden 2.18 g (10 mmol) 57b gegeben. Nach 12, 30, 45 und 100 Stunden Rühren bei Raumtem-

peratur werden Proben entnommen und ^{1}H-NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 100 Stunden sind lt. ^{1}H-NMR zu je 50% α-Naphthol und α-Tetralon entstanden; weitere Produkte (außer $\emptyset_3CH$) lassen sich nicht nachweisen.

4.1.2.1.4 mit 12c und Titantetrachlorid

2.18 g (10 mmol) 57b, 2.78 g (10 mmol) 12c werden in 60 ml Methylenchlorid vorgelegt; bei -50°C werden 1.8 g (10 mmol) $TiCl_4$ in 10 ml CH_2Cl_2 schnell zugegeben. Man rührt 4 Stunden bei dieser Temperatur, dann wird auf Raumtemperatur erwärmt und mit Eiswasser hydrolysiert. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt Triphenylmethan, α-Naphthol und α-Tetralon. Chromatographie des Rohprodukts an 250 g Aluminiumoxid (Akt. Super II) ergibt durch Elution mit Petrolether Substanzgemische, die Tritylderivate und α-Tetralon enthalten. Trityliertes Tetralon kann ausgeschlossen werden, da in den ^{1}H-NMR-Spektren die 3 Methylgruppen des Tetralons im Verhältnis 1:1:1 erscheinen. Methanol eluiert 660 mg (45.8%) α-Naphthol.

Die Identifizierung erfolgt ^{1}H-NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit dem Spektrum einer authentischen Probe.

4.1.2.1.5 mit DDQ

4.36 g (20 mmol) 57b werden in 30 ml trockenem Benzol vorgelegt; dazu gibt man langsam eine Lösung von 4.5 g (10 mmol) DDQ in Benzol; es tritt eine exotherme Reaktion ein; das Reaktionsgemisch wird zunächst grün; ein Niederschlag fällt aus; nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird der Niederschlag unter Stickstoff abgesaugt und mit trockenem Benzol gewaschen; man erhält 3.7 g (79%) eines Feststoffes, der im ^{1}H-NMR ((D_6)-DMSO) keine Signale gibt; es handelt sich damit am $DDQH_2$. Die Benzolphase wird wie folgt aufgearbeitet: man hydrolysiert mit 10%-iger Ammoniumchlorid-Lösung, zieht das Lösungsmittel ab und chromatographiert an 120 g Aluminiumoxid (Akt. II).

Ausbeute: 2.18 g (75.6%) α-Naphthol

4.1.2.1.6 mit Chloranil

Ansatz und Reaktionsdurchführung wie unter 4.1.2.3.
4.9 g (20 mmol) Chloranil
Eine Erwärmung des Reaktionsgemischs tritt nicht ein; das Reaktionsgemisch ist intensiv rot gefärbt.
Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird eine Probe entnommen und ^{1}H-NMR-spektroskopisch untersucht.
Der Silylenolether 57b liegt danach noch zu mehr als 85% vor.
Nach 60 Stunden wird die Reaktion abgebrochen; das ^{1}H-NMR-

Spektrum des Rohprudukts zeigt 60% α-Naphthol, daneben Ausgangsverbindung 57b (32%).
Die Optimierung dieser Reaktion sollte durch Erhöhung der Reaktionstemperatur problemlos möglich sein.

4.1.2.2. 1-Trimethylsilyloxy-2-methyl-3,4-dihydronaphthalin (74b) zu 2-Methyl-1-naphthol (74c) mit 12a/2,6-Lutidin

Durchführung wie unter 4.1.2.1.2.
3.48 g (15 mmol) 74b, 4.95 g (15 mmol) 12a, 3.2 g (30 mmol) 2,6-Lutidin, 50 ml CH_2Cl_2. Chromatographie an 100 g Aluminiumoxid. Elution mit Petrolether ergibt 3.5 g (95.7%) Triphenylmethan; anschließende Elution mit Ether ergibt 2.25 g (94.9%) 2-Methyl-1-naphthol 74c zunächst als rotes Öl, das im Kühlschrank sofort kristallisiert. Lt. ^{1}H-NMR ist das Produkt sauber. Einmaliges Umkristallisieren einer Probe aus Petrolether ergibt weiße Kristalle.

Schmp. 60°C (Lit. [239] 64°C)

^{1}H-NMR: δ = 2.3 (s, 3H), 5.1 (s, 1H), 7.0-8.1 (m, 6H).

4.1.2.3 1-Trimethylsilyloxy-4-methyl-3,4-dihydro-naphthalin (75b) zu 4-Methyl-1-naphthol (75c)

4.1.2.3.1 mit 12a in Gegenwart von 2,6-Lutidin

Durchführung wie unter 4.1.2.1.2.
3.48 g (15 mmol) 75b, 4.95 g (15 mmol) 12a, 3.2 g (30 mmol) 2,6-Lutidin, 50 ml CH_2Cl_2; durch Chromatographie an 250 g Aluminiumoxid (Akt. II) werden erhalten:
durch Elution mit Petrolether 2.1 g (57%) Triphenylmethan, anschließend 0.43 g (7%) 4-Methylnaphthyltritylether 75d. Elution mit Ether liefert neben anderen, nicht identifizierten Produkten 0.66 g (27%) Ausgangsketon 75a, das sich destillativ (Kugelrohr 100°C/ 1 Torr) abtrennen ließ. Anschließende Elution mit Methanol ergibt 0.6 g (25.3%) 4-Methyl-1-naphthol.

Schmp. 81°C (Lit. [239] 83.5-84.5°C)

4-Methylnaphthyltritylether 75d (weiße Kristalle)

Schmp. 130°C (EtOH, Zers., die Schmelze ist rot)

IR (KBr): 3060 (m), 3025 (m), 2960 (w), 1618 (w), 1580 (s), 1490 (s), 1449 (s), 1421 (m), 1390 (s), 1330 (m), 1266 (s), 1243 (s), 1220 (s), 1150 (s), 1071 (s), 1020 (s), 981 (m), 950 (m), 900 (m), 820 (s), 810 (s), 763 (s), 748 (s), 700 (s), 658 (m), 632 (m). - ^{1}H-NMR: δ = 2.4 (s,3H), 6.2 (d,

J=8 Hz, 1H), 6.7 (d, J=8 Hz, 1H), 7.0-7.8 (m, 18H), 8.3 (m, 1H). - MS (FD): m/e = 402 (14%, M^++2), 401 (17%, M^++1), 400 (77%, M^+), 244 (16%), 243 (100%, $\emptyset_3C^+$), 171 (12%), 157 (19%), 143 (27%), 92 (17%), 78 (54%).

$C_{30}H_{24}O$ (400.52)	Ber.	C	89.96	H	6.04
	Gef.	C	89.93	H	6.12

4.1.2.3.2 mit DDQ

Durchführung wie unter 4.1.2.1.3.
670 mg (2.8 mmol) 75b, 654 mg (2.8 mmol) DDQ, 30 ml Benzol; nach Abklingen der Wärmeentwicklung wird zwei Stunden gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird unter Stickstoff abgesaugt und mit trockenem Benzol gewaschen. Im ^{1}H-NMR-Spektrum ((D_6)-DMSO) gibt er keine Signale, es handelt sich somit um $DDQH_2$. Die benzolische Lösung wird mit 1n HCl hydrolysiert; nach Trocknen und Abrotieren des Lösungsmittels zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum 89% Phenol 75c und 10% Ausgangsketon 75a.

4.1.2.3.3 mit 12b und 2,6-Lutidin

Durchführung wie unter 4.1.2.3.1. Ansatz 5 mmol.
Nach Hydrolyse und Aufarbeitung zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum des Rohprodukts 36% Phenol 75c an.

4.1.2.4 1-Trimethylsilyloxy-6-methoxy-3,4-dihydronaphthalin (76b) zu 6-Methoxy-1-naphthol (76c)

4.1.2.4.1 mit Trityltetrafluoroborat und 2,6-Lutidin

Durchführung wie unter 4.1.2.1.2.
3.73 g (15 mmol) 76b, 4.95 g (15 mmol) 12a, 3.2 g (30 mmol) 2,6-Lutidin, 50 ml CH_2Cl_2. Aufarbeitung nach Filtration an 100 g Aluminiumoxid ergibt 2.6 g (70%) Triphenylmethan; Elution mit Ether ergibt 2.41 g Rohprodukt, das hauptsächlich 76c enthält (^{1}H-NMR).
Das Rohprodukt wird durch Behandeln mit Acetanhydrid und Pyridin in das Acetat überführt, das durch Kugelrohrdestillation (110°C/ 1 Torr) isoliert wird. Man erhält 1.42 g (51%) Essigsäure-(6-methoxy)-1-naphthylester als leicht bräunliches Öl.

^{1}H-NMR: δ = 2.1 (s, 3H), 3.6 (s, 3H), 6.8-7.8 (m, 6H).

4.1.2.4.2 mit DDQ

Durchführung wie unter 4.1.2.1.3.
0.8 g 76b (3.2 mmol), 9.73 g (3.2 mmol) DDQ, 15 ml Benzol. Nach Absaugen des Niederschlages wird das Benzol abrotiert. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt 66% 76c an.

4.1.2.5 7-Trimethylsilyloxy-9,10-dihydrobenzo(a)pyren (62b) zu 7-Hydroxybenzo(a)pyren (62c) mit 12a/2.6-Lutidin

Durchführung wie unter 4.1.2.1.2.
514 mg (1.5 mmol) 62b, 498 mg (1.5 mmol) 12a, 320 mg (3 mmol) 2,6-Lutidin, 15 ml CH_2Cl_2; Filtration an Aluminiumoxid ergibt 351 mg (96%) Triphenylmethan (Petrolether) und 337 mg (84%) 7-Hydroxybenzo(a)pyren 62c (Ether).

Schmp. 220°C (Zers., Lit. [240] 219°C)

^{1}H-NMR((D_6)-DMSO): δ = 7.1-9.2 (m,komplex). - MS (EI): m/e = 270 (5%, M^++2), 269 (20%, M^++1), 268 (100%, M^+), 240 (14%), 239 (78%, M^+-CHO), 237 (16%), 134 (14%), 119 (20%).

4.1.2.6 2-Trimethylsilyloxy-3,4-dihydronaphthalin (77b) zu ß-Naphthol (77c)

Durchführung wie unter 4.1.2.1.2.
2.53 g (11.6 mmol) 77b, 3.85 g (11.6 mmol) 12a, 2.5 g 2,6-Lutidin, 30 ml CH_2Cl_2, drei Stunden rühren.
Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt Triphenylmethan (weniger als 20%) und Ausgangsketon 77a (31%).
Chromatographie an 150 g Aluminiumoxid und Elution mit Petrolether, Ether und Methanol ergibt in keiner Fraktion ß-Naphthol.

4.1.2.7 4-Trimethylsilyloxy-6,7-dihydrobenzo(b)thiophen (78b) zu 4-Hydroxy-benzo(b)thiophen (78c) mit 12a

Durchführung wie unter 4.1.2.1.2.
1.7 g (7.5 mmol) 78b, 2.5 g (7.5 mmol) 12a, 1.6 g (15 mmol) $0^{o}C$, 40 ml CH_2Cl_2.
Hydrolyse und anschließende Chromatographie an 120 g Aluminiumoxid ergibt durch Elution mit Petrolether 1.2 g (66%) Triphenylmethan, mit Ether nicht identifizierbare Substanzgemische und mit Methanol 0.66 (59%) 78c.

Schmp. $76^{o}C$ (Lit. [241]) $80-81^{o}C$)

Nach Reinigung durch Sublimation erfolgt weitere Charakterisierung durch ^{1}H-NMR und C,H-Analyse.

^{1}H-NMR: δ = 5.5 (s, 1H), 6.6-7.6 (m, 5H).

C_8H_6OS (150.19) Ber. C 63.97 H 4.03
Gef. C 63.86 H 4.02

4.1.2.8 1-Trimethylsilyloxy-3,5-dimethylcyclohexa-1,3-dien (79b) und 79c zu 3,5-Dimethylphenol (79d)

4.1.2.8.1 mit dem Trityl-Kation

Durchführung wie unter 4.1.2.1.2.

2.94 g (15 mmol) 79b und 79c, 4.95 g (15 mmol) 12a, 3,2 g (30 mmol) 2,6-Lutidin, 50 ml CH_2Cl_2.
Filtration an Aluminiumoxid ergibt 1 g (27%) Triphenylmethan und 4.5 g eines roten Öls, aus dem durch Kugelrohrdestillation 385 mg (21%) 79d gewonnen werden können (^{1}H-NMR). Das ^{1}H-NMR des Rückstandes zeigt viel Phenylprotonen, aber kein Triphenylmethan.
Erhitzen einer Probe im Reagenzglas über der Bunsenbrennerflamme und erneute ^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt nun die Anwesenheit von Triphenylmethan an (87% bezogen auf die Phenylprotonen).

4.1.2.8.2 mit DDQ

1.4 g (7.1 mmol) 79b und 79c, 1.62 g (7.1 mmol) DDQ, 40 ml Benzol, 5 Stunden Rückfluß; nach Hydrolyse mit 1n HCl wird im Kugelrohr destilliert (90°C/ 0.5 Torr). Man erhält 307 mg (35%) eines farblosen Öls, das rasch erstarrt; die Identifizierung erfolgt durch ^{1}H-NMR und Vergleich mit einer authentischen Probe.

^{1}H-NMR: δ = 2.25 (s, 6H), 4.5 (s, 1H), 6.45 (s, 2H)
6.6 (s, 1H).

4.2 Versuchte Hydrideliminierung aus 1-Trimethylsilyloxycyclohexen (58b)

4.2.1 Darstellung von 58b

erfolgte nach House et. al. [193] aus Cyclohexanon, Trimethylchlorsilan und Triethylamin in Dimethylformamid.

4.2.2 Umsetzung von 58b

4.2.2.1 mit Tritylperchlorat 12b und 2,6-Lutidin

6.8 g (20 mmol) 12b und 3.2 g (30 mmol) 2,6-Lutidin (72) werden in 40 ml CH_2Cl_2 vorgelegt. Dazu wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 3.4 g (2o mmol) 58b getropft. Es tritt eine schwach exotherme Reaktion ein, das Gemisch hat eine tief dunkelgrüne Farbe, die langsam blasser wird und schließlich nach einer Stunde ganz verschwunden ist. Zur Aufarbeitung wird mit 10%-iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Das Lösungsmittel wird abrotiert, anschließend der Rückstand bei 15 Torr destilliert; das Destillat enthält 72 und wenig Ausgangsverbindung 58b, aber kein Cyclohexenon (^{1}H-NMR).
Der Destillationsrückstand enthält Triphenylmethan und zeigt im ^{1}H-NMR-Spektrum breite Absorptionen im Alkylbereich.

Ein zweiter Ansatz wurde unter völlig analogen Bedingungen durchgeführt; die Aufarbeitung erfolgte durch Filtration an 120 g Aluminiumoxid neutral; mit Petrolether wird die sich ausbildende gelbe Zone eluiert; aus dem Substanzgemisch lassen sich durch Kugelrohrdestillation 880 mg 58b (23%), durch Kristallisation aus Ethanol 3.7 g (76%), Triphenylmethan gewinnen. Weiteres eluieren mit Ether ergibt 2,6-Lutidin und Substanzgemische, die im ^{1}H-NMR breite Absorptionen im Alkylbereich zeigen. Methanol eluiert Spuren (einige mg) von Phenol.

4.2.2.2 mit 12a und 72

Durchführung und Ansatz wie unter 4.2.2.1.
6.6 g 12a
Das Reaktionsgemisch wird intensiv dunkelblau. Nach zweistündigem Rühren hat die Farbe nach braunrot gewechselt. Destillation des Rohprodukts (Kugelrohr, 60°C, 10 Torr) ergibt nur 2,6-Lutidin und geringe Mengen Silylenolether 58b. Filtration des Destillationsrückstandes an 100 g Aluminiumoxid (Petrolether) ergibt 3.4 g (71%) Triphenylmethan; Methanol eluiert kein Phenol.

4.2.2.3 mit 12a und Chinaldin 73

Durchführung wie unter 4.2.2.1.

1.7 g (10 mmol) 58b, 3.3 g (10 mmol) 12a, 2.8 g (20 mmol) 73. Das Reaktionsgemisch ist grün gefärbt.
Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Rohprudukts zeigt 53% Triphenylmethan und 41% 58b, aber kein Cyclohexenon.

4.2.2.4 mit 12 a und Pyridin

Durchführung wie unter 4.2.2.1.
1.7 g (10 mmol) 58b, 3.3 g (10 mmol) 12a, 1.58 g (20 mmol) Pyridin; 24 Stunden bei Raumtemperatur.
Bei der Zugabe von Pyridin zum vorgelegten 12a tritt Entfärbung ein; es fällt ein weißer Niederschlag aus (offensichtlich Tritylpyridiniumtetrafluoroborat). Nach 24 Stunden wird der Niederschlag abgesaugt, das Lösungsmittel abgezogen; der Silylenolether 58b wird unverändert zurückgewonnen.

4.2.2.5 mit DDQ

4.52 g (20 mmol) DDQ werden in 40 ml Toluol vorgelegt; man gibt 3.4 g (20 mmol) 58b zu und erhitzt 4 Stunden zum Rückfluß, wobei langsam ein brauner Niederschlag ausfällt;
der Niederschlag wird abgesaugt, das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand bei 15 Torr destilliert. Es werden nur einige Tropfen Destillat erhalten; das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt geringe Mengen an Cyclohexenon und weitere Signale im aromatischen Bereich, die silyliertem Phenol zugeordnet werden müssen. Beim Stehenlassen an der Luft entwickelt sich langsam

der charakteristische Phenolgeruch.

4.2.2.6 Umsetzung von 58b mit 12a und 2,4,6-Trimethylpyridin

Durchführung wie unter Lit 200) beschrieben.
495 mg (1.5 mmol) 12a, 145 mg (1.2 mmol) 2,4,6-Kollidin,
170 mg (1 mmol) 58b.
Die gaschromatographische Analyse (Carbowax auf Chromosorb, 11 ft, Ø 1/8 inch, 120°C) ergibt 55.7 mg (58%) Cyclohexenon.

Ein unter gleichen Bedingungen durchgeführter größerer Ansatz (20 mmol) zeigt nach Destillation des Rohprodukts kein Cyclohexenon im Destillat:
9.9 g (30 mmol) 12a, 2.9 g (24 mmol) Kollidin, 3.4 g (20 mmol) 58b.
Hydrolyse wie unter 4.2.2.1.
Destillation (10 Torr) ergibt nur Kollidin und wenig Silylenolether 58b.

4.3. Versuchte Hydrideliminierung aus O-silylierten Esterenolaten -α-Tritylierung von Carbonylverbindungen

4.3.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Für die Überlassung von Proben der Keten-Ketale 80a und 81a danke ich Herrn Dipl.-Chem. K. Schwellnus [213].

Die Darstellung von 2-Trimethylsilyloxy-4,5-dihydrothiophen (82a) erfolgte nach Ainsworth et. al. [242].

30 mmol LDA in THF, 2.55 g (25 mmol) γ-Thiobutyrolacton, 3.25 g (30 mmol) Trimethylchlorsilan.
Während der Reaktion fällt ein Niederschlag von LiCl aus. Zur Aufarbeitung wird der Niederschlag abgesaugt, das THF abgezogen; Ether wird zugegeben und erneut abgesaugt; nach dem Abdestillieren des Ethers verbleibt ein sauberes Rohprodukt von 82a (4.01 g, 92%), das so weiter verwendet werden kann. Zur Charakterisierung wird eine Probe durch zweimalige Kugelrohrdestillation gereinigt (90°C/ 10 Torr); es wird eine farblose Flüssigkeit erhalten.
2-Trimethylsilyloxy-4,5-dihydrothiophen.

IR (Film): 2905 (s), 2245 (w), 1710 (vs), 1621 (s), 1590 (w), 1440 (m), 1405 (m), 1250 (s), 1189 (m), 1160 (m), 1055 (s), 1015 (m), 980 (m), 842 (s), 768 (m), 735 (m), 690 (m). - ^{1}H-NMR: δ = 0.1 (s, 9H), 2.2-3.3 (m, 4H), 4.5 (t, J=3Hz, 1H), - MS (EI): m/e = 174 (21%, M^+), 146 (41%), 101 (29%), 75 (11%), 73 (100%), 55 (23%), 45 (13%), 42 (15%), 41 (18%).

$C_7H_{14}OSSi$ Ber. 174.05345 Gef. 174.0527 (massenspektrometrisch)

4.3.2 Umsetzung der Keten-Ketale 80a-82a mit dem Trityl-Kation

4.3.2.1 [(1-Methoxy-2-methyl-1-propenyl)oxy]trimethylsilan 80a zu 7,7-Diphenyl-p-mentha-1(7),2,5-trien-8-carbonsäuremethylester 80b

5.1 g (12 mmol) 12b werden in 40 ml CH_2Cl_2 vorgelegt; dazu tropft man langsam eine Lösung von 3.2 g (30 mmol) 72 und 2.6 g (15 mmol) Keten-Ketal 80a. Nach beendeter Zugabe ist die Tritylfarbe verschwunden, das Gemisch hat eine dunkelbraune Farbe; es wird eine Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Anschließend wäscht man zweimal mit 10%-iger NH_4Cl-Lösung, trocknet und destilliert das Lösungsmittel ab. Das ^{1}H-NMR zeigt weder Triphenylmethan noch den durch Hydrideliminierung entstehenden Methacrylsäuremethylester. Die Kristallisation des Rückstandes aus Ethanol ergibt 4.4 g einer leicht gelben Substanz, die als 7,7-Diphenyl-p-mentha-1(7), 2,5-trien-8-carbonsäuremethylester 80b identifiziert wird. Ausbeute: 87%; das ^{1}H-NMR-Spektrum ist mit dem unter Lit. 207 beschriebenen identisch.

Schmp. 106-107°C (Lit. [207] 105-107°C)

$C_{24}H_{24}O_2$ (344.43)	Ber.	C 83.68	H	7.02
	Gef.	C 83.35	H	6.91

4.3.2.2 [(2,3-Dihydro-2-methylfuran-5-yl) oxy] trimethylsilan 81a zu 3-Triphenylmethyl-5-methyl-4,5-dihydro-2(3H)-furanon (81b)

Durchführung wie unter 4.3.2.1.

3.3 g (10 mmol) 12a, 1.72g (1o mmol) 81a, 2 g (20 mmol) 72, 50 ml CH_2Cl_2.
Das ^{1}H-NMR des Rohprodukts zeigt kein Triphenylmethan. Kristallisation aus Ethanol ergibt 2.28 g einer weißen Substanz, die als 3-Triphenylmethyl-5-methyl-4,5-dihydro-2(3H)-furanon 81b identifiziert wird.

Ausbeute: 66% Schmp. 128°C (Ethanol)

IR(KBr): 3059 (w), 2980 (w), 2935 (w), 1760 (vs), 1491 (s), 1450 (s), 1385 (m), 1355 (s), 1195 (vs), 1105 (m), 1060 (m), 1031 (m), 997 (m), 945 (m), 900 (m), 783 (s), 766 (s), 745 (s), 738 (s), 704 (vs), 648 (m), 612 (m). - ^{1}H-NMR (100 MHz): δ = 0.92 (d, sehr geringe Intensität, CH_3 vom cis-Isomeren), 1.11 (d, J=6.1Hz, 3H, CH_3), 2.17-2.34 (m, 2H, CH_2), 2.67-2.8 (m, 1H, CH-O), 4.47 (dd, J_1=5.8Hz, J_2=7.7Hz, CH-C$\emptyset_3$), 7.7-7.3 (m, 15H), - ^{13}C-NMR: δ = 21.5 (q,CH_3), 35.4 (t, CH_2), 46.7 (d, CH-C$\emptyset_3$), 60.6 (s, C$\emptyset_3$), 73.6 (d, CH-O), 126.5, 127.9, 129.3 (Phenyl), 176.5 (s, CO). - MS (EI): m/e = 244 (19% $\emptyset_3$CH), 243 (100%, $\emptyset_3C^+$), 165 (31%), 46 (18%), 32 (45%). - MS (FD): m/e = 344 (5%, M^++2), 343 (22%, M^++1), 342 (100%, M^+), 245 (7%), 110 (6%), 85 (5%), 83 (8%), 58 (7%).

$C_{24}H_{22}O_2$ (342.43) Ber. C 84.18 H 6.47

Gef. C 84.33 H 6.37

Die Simulation des ^{1}H-NMR-Spektrums ($ABCDX_3$-System) mit den in Tabelle 16 angegebenen Parametern führt zu einem nahezu identischen Spektrum.

Tabelle 16: Parameter zur Spektren-Simulation von 81b

	chem.Verschiebg. (Hz)	Kopplungskonstanten (Hz) A	B	C	D	X_3
A	448	-	0.0	5.8	7.7	0.0
B	274		-	7.7	0.0	6.1
C	226			-	17.5	0.0
D	234				-	0
X_3	112					-

Die Aufnahme des ^{13}C-Spektrums unter den Bedingungen des "gated decoupling" [204,205] ergibt für das Signal bei 46.7 ppm zunächst ein Dublett; jede der beiden Linien weist eine Triplett-Feinstruktur auf, woraus auf die Nachbarschaft von nur zwei weiteren Protonen geschlossen werden kann. Das Signal bei 73.6 ppm ergibt ebenfalls ein Dublett; die beiden Linien weisen eine Multiplett-Feinstruktur auf. Anhand dieser Daten ist eine Unterscheidung zwischen den vorgeschlagenen Strukturen 81b und 81c möglich. Das Signal

bei 73.6 ppm kommt eindeutig vom Sauerstoff benachbarten C-5-Atom, das in Nachbarschaft zu mehr als zwei weiteren Protonen stehen muß (CH_3 und CH_2).

4.3.2.3 [(4,5-Dihydro-thiophen-2-yl)oxy]trimethylsilan (82a) zu 3-Triphenylmethyl-4,5-dihydro-2(3H)-thiophenon (82b)

Durchführung wie unter 4.3.2.1.
0.87 g (5 mmol) 82a, 1.65 g (5 mmol) 12b, 500 mg 72, 30 ml CH_2Cl_2.
Man erhält 2.3 g Rohprodukt; das ^{1}H-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt kein Triphenylmethan. Kristallisationsversuche (Ethanol) ergeben 0.52 g (30%) 82b; die Mutterlauge wird nicht aufgearbeitet. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt 63% 3-Triphenylmethyl-4,5-dihydro-2(3H)-thiophenon.

Schmp. 182°C

IR (Nujol): 1779 (s), 1595 (w), 1490 (w), 1090 (m), 1078 (m), 1052 (s), 1010 (s), 940 (m), 830 (s), 783 (s), 765 (s), 758 (s), 708 (s). - ^{1}H-NMR (60MHz): δ = 1.9-3.16 (m, 4H), 4.4 (breites t, 1H), 7.1-7.5 (m, 15H). - MS (FD): m/e = 346 (11%, M^++2), 345 (33%, M^++1), 344 (100%, M^+).

$C_{23}H_{20}OS$ (344.47)	Ber.	C 80.19	H	5.85
	Gef.	C 79.94	H	5.80

4.3.3 Umsetzung von 82a mit DDQ

2.25 g (12.9 mmol) 82a, 2.9 g (12.9 mmol) DDQ werden in 40 ml trockenem Benzol bei Raumtemperatur gerührt. Nach vier Stunden wird eine Probe entnommen; das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt keine Signale im olefinischen Bereich; Ausgangsketal 82a ist aber nur noch in geringer Menge vorhanden; es sind 7 verschiedene Silylsignale zu erkennen.
Nach 20 Stunden wird die Reaktion abgebrochen; das ^{1}H-NMR-Spektrum des Rohprodukts weist keine Signale olefinischer Protonen auf.

4.3.4 Versuche zur thermischen Eliminierung von Triphenylmethan aus den Tritylderivaten 80b-82b

Die Tritylderivate wurden in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und im abgeschmolzenen NMR-Rohr im Trockenschrank erhitzt.

80b
in (D_5)-Nitrobenzol, 2 Stunden 200°C;
Ausgangsverbindung liegt nicht mehr vor, es sind Triphenylmethan und Methacrylsäuremethylester entstanden.
in CCl_4, 100°C, 20 Stunden;
nach 20 Stunden ist nahezu quantitativ Triphenylmethan entstanden.

81b

In (D_6)-DMSO, 200°C, 20 Stunden;
Ausgangsverbindung 81b liegt danach noch unverändert vor.

82b

In (D_6)-DMSO, 200°C, 20 Stunden;
nach 20 Stunden ist kein Triphenylmethan entstanden.

4.3.5. Tritylierung einfacher alipathischer Silylenolether

4.3.5.1 Tritylierung von 1-Trimethylsilyloxycyclopenten (83a)

1.56 g (10mmol) 83a und 2.78 g (10 mmol) Tritylchlorid werden bei -50°C in 50 ml CH_2Cl_2 vorgelegt; bei dieser Temperatur wird eine Lösung von 1.8 g (10 mmol) Titantetrachlorid in Methylenchlorid zugetropft. Man hält zwei Stunden bei dieser Temperatur, dann wird mit Eiswasser hydrolysiert, getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Behandeln des Rohprodukts mit 10 ml Ether führt zur Kristallisation des tritylierten Ketons 83b; es werden 1.0 g (31%) 2-Triphenylmethylcyclopentanon als weiße Kristalle erhalten. Das ^{1}H-NMR des Rohprodukts zeigt die überwiegende Bildung von Triphenylmethan (55%).

2-Triphenylmethylcyclopentanon

Schmp. 161°C

IR (Nujol): 3035 (w), 1726 (s), 1590 (m), 1485 (s), 1251 (m), 1150 (m), 1138 (m), 1025 (m), 821 (m), 789 (m), 735 (vs), 710 (s), 700 (vs), 690 (vs). - ^{1}H-NMR(60MHz): δ = 1.16-2.66 (breite Alkylabsorption, 6H), 4.06 (t, J=10Hz, 1H), 7.16-7.53 (m, 15H). - MS (FD): m/e = 328 (3%, M^++2), 327 (31%, M^++1), 326 (100%, M^+), 244 (14%).

$C_{24}H_{22}O$ (326.43)	Ber.	C 88.30	H	6.79
	Gef.	C 88.36	H	6.82

4.3.5.2 Umsetzung von 83a mit Tritylchlorid ohne Lewis-Säure

Ansatz wie unter 4.3.5.1.
Nach 20-stündigem Rühren bei Raumtemperatur kann im ^{1}H-NMR-Spektrum des Rohprodukts kein trityliertes Keton 83b nachgewiesen werden.

4.3.5.3 Tritylierung von 58b

Durchführung wie unter 4.3.5.1.
Das tritylierte Cyclohexanon kann massenspektrometrisch (m/e = 340) und IR-spektrometrisch (ν_{CO}=1709 cm^{-1}) [212] nachgewiesen werden; die versuchte Isolation durch Chromatographie des Rohprodukts an 250 g Kieselgel (Petrolether: Ether,/3:1) scheitert aber.

4.3.5.4 Umsetzung von 58b mit 12c ohne Lewis-Säure

Diese Reaktion führt nicht zu nachweisbaren Mengen an trityliertem Cyclohexanon (MS, IR).

5. Hydrideliminierung aus Morpholinocyclohexen

5.1 1-Morpholino-cyclohexen zum Iminiumsalz 90

5.1.1 Enamin in Methylenchlorid vorlegen

1.67 g (10 mmol) 89 werden in 10 ml Methylenchlorid vorgelegt; dazu tropft man bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von 3.3 g (10 mmol) Trityltetrafluoroborat; das Kation wird zunächst entfärbt; im Verlauf der Reaktion wird das Gemisch erst olivgrün, dann schwarz. Man läßt 0.5 Stunden nachrühren und gießt dann das Reaktionsgemisch in 60 ml trockenen Tetrachlorkohlenstoff, wobei ein dunkelbraunes Öl ausfällt, das im Kühlschrank fest wird. Das ^{1}H-NMR-Spektrum dieses Öls zeigt sehr breite Absorptionen im Alkylbereich; die Aufarbeitung der Lösung ergibt 1.61 g (66%) Triphenylmethan.

5.1.2 Trityl-Kation vorlegen, Enamin zutropfen

3.3 g (10 mmol) Trityltetrafluoroborat werden in 40 ml

Methylenchlorid vorgelegt; dazu wird bei Raumtemperatur langsam (während 30 min) eine Lösung von 1.67 g (10 mmol) 89 zugetropft. Nach beendeter Zugabe ist die Tritylfarbe verschwunden, die Lösung ist leicht orange gefärbt. Man kühlt mit Eiswasser, worauf ein weißer Niederschlag ausfällt; die Fällung wird durch langsame Zugabe vom 70 ml Tetrachlorkohlenstoff vervollständigt. Es wird noch eine Stunde bei 0°C gehalten, dann wird unter N_2 abgesaugt und mehrmals mi CCl_4 gewaschen. Es werden 2.09 g (91%) einer weißen Substanz erhalten.
Zur weiteren Reinigung löst man in Methylenchlorid und fällt erneut mit CCl_4 aus oder kristallisiert aus viel trockenem Chloroform um.
N-(Cyclohexen-(2)-yliden-(1))-morpholiniumtetrafluoroborat

Schmp. 113-115°C (aus Chloroform).

IR (KBr): 2950 (m), 2870 (m), 1715 (w), 1615 (s), 1455 (m), 1421 (w), 1370 (w), 1315 (m), 1270 (m), 1248 (m), 1050 (vs, breit), 895 (s), 865 (m), 834 (w), 745 (s), 620 (m), 575 (m), 533 (m), 520 (s). - ^{1}H-NMR ((D_6)-Aceton): δ = 1.5 (m, von (D_6)-Aceton teilweise überlagert), 2.0 (m, 2H), 2.6 (t, J=6Hz, 2H), 3.5 (m, 4H) 3.7 (m, 4H), 6.6 (d, J=11Hz, 1H), 7.1 (m, 1H). - ^{13}C-NMR (CD_3CN): δ = 21.03, 26.39, 29.48, 52.38, 52.65, 66.76 (doppelte Intensität), 120.32, 162.41, 177.30 (sehr

geringe Intensität). - MS (EI,70 eV): m/e = 167 (34%, Kation+ 1), 166 (27%, M^+ Kation), 165 (38%, Kation - 1), 164 (11%, Kation - 2), 152 (16%), 136 (17%), 109 (17%), 108 (29%), 106 (10%), 96 (11%), 94 (12%), 87 (46%), 86 (22%), 81 (23%), 79 (17%), 77 (15%), 68 (29%), 57 (92%), 56 (29%), 55 (14%), 54 (12%), 49 (100%), 48 (21%), 43 (25%), 42 (28%), 40 (13%), 31 (34%), 29 (79%), 28 (45%), 27 (19%).

$C_{10}H_{16}BF_4NO$ (253.06)	Ber.	C 47.46	H 6.37	N 5.54
	Gef.	C 46.94	H 6.13	N 5.68

5.2 Hydrideliminierung aus Allylamin 91

5.2.1 Darstellung von 91 aus 3-Bromcyclohexen und Morpholin

Die Darstellung von 91 erfolgt in Analogie zu Holton [243].

15.4 g (0.2 mol) Morpholin werden in 50 ml THF bei -78°C vorgelegt. Dazu tropft man bei dieser Temperatur langsam 16 g (0.1 mol) 3-Bromcyclohexen. Man läßt über Nacht langsam auf Raumtemperatur kommen, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Es werden 100 ml Ether zugegeben, anschließend wird das Gemisch zweimal mit 10%-iger Natriumhydroxid-Lösung gewaschen und über festem NaOH getrocknet. Das Lösungsmittel wird abgezogen, das Rohprodukt destilliert.

Ausbeute: 12.8 g (77%) einer farblosen Flüssigkeit.

Sdp. 53°C/ 0.2 Torr (Lit. [244]) 60-61°C/ 0.3 Torr)

^{1}H-NMR (vgl. dazu Lit. 244): δ = 1.3-2.0 (m, 6H, $(CH_2)_3$), 2.5 (m, 4H, CH_2NCH_2), 3.1 (m, 1H, $HCNR_2$), 3.6 (t, 4H, CH_2OCH_2), 5.4-6.0 (m, 2H).

5.2.2 Hydrideliminierung aus 91

3.3 g (10 mmol) Trityltetrafluoroborat werden in 40 ml Methylenchlorid bei -78°C vorgelegt; dazu tropft man im Verlauf einer halben Stunde 1.67 g (10 mmol) 91. Man rührt 20 Stunden und läßt dabei das Gemisch langsam auf Raumtemperatur kommen. Anschließend werden 75 ml Tetrachlorkohlenstoff zugegeben und auf -50°C abgekühlt. Nach Absaugen und Waschen mit CCl_4 werden 1.1 g (43.5%) 90 erhalten.
Die Reaktionsdurchführung unter den in 5.1.1 beschriebenen Bedingungen führt nicht zum Erfolg; man erhält dunkelblaue Öle, die zwar lt. ^{1}H-NMR mehr oder minder große Mengen an 90 enthalten; eine Isolierung von 90 aus diesen Ölen gelingt jedoch nicht.
Triphenylmethan entsteht dabei in Ausbeuten bis 85%.

LITERATURVERZEICHNIS

1) E. A. Braude und R. P. Linstead, J. Chem. Soc. 1954, 3544.

2) L. M. Jackmann, Adv. Org. Chem. 2, 329 (1960).

3) N. C. Deno, H. J. Peterson und G. S. Saines, Chem. Rev. 60, 7 (1960).

4) H. O. House, Modern synthetic reactions, Sec. Edition, Chapter 1, S. 1, W. A. Benjamin Inc., Menlo Park, Calif. 1972.

5) J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1966, 1711.

6) T. Nishiguchi, K. Tachi und K. Fukuzumi, J. Org. Chem. 40, 237 (1975).

7) R. L. Augustine, Catalytic hydrogenation, Marcel Dekker Inc., New York 1965.

8) G. N. Schrauzer, Transition metals in homogeneous catalysis, Marcel Dekker Inc., New York 1971.

9) F. J. McQuillin in Progress Org. Chem. 8, 314, Butterworths Co. Ltd., London 1973.

10) H. D. Kaesz und R. B. Saillant, Chem. Rev. 72, 231 (1972).

11) R. E. Harmon, S. K. Gupta und D. J. Brown, Chem. Rev. 73, 21 (1973).

12) G. Brieger und T. J. Nestrick, Chem. Rev. 74, 567 (1974).

13) R. Breslow, Organic reaction mechanisms, Sec. Ed., S. 205, W. A. Benjamin Inc., New York 1969.

14) J. Hine, Reaktivität und Mechanismus, 2. Aufl. S. 283, Thieme Verlag, Stuttgart 1966.

15) F. Badea, Reaction Mechanisms in Organic Chemistry, Abacus Press, Tunbridge Wells, 1977.

16) C. D. Nenitzescu in Carboniumions, Vol. II. S. 463, G. A. Olah und P. von R. Schleyer, Wiley Interscience, New York 1970.

17) G. J. Karabatsos und J. L. Fry in Carboniumions, Vol. II, S. 521, G. A. Olah und P. von R. Schleyer, Wiley Interscience, New York 1970.

18) D. N. Kursanov, Z. N. Parnes und N. M. Loim, Synthesis 1974, 633.

19) N. G. Gaylord, Reduction with complex metal hydrides, Interscience Publ., New York 1956.

2o) wie 4), Chapter 2, S. 45.

21) W. G. Brown, Org. React. 6, 469 (1951).

22) M. Fieser und L.F. Fieser, Reagents for organic synthesis, Bd.1, S. 581, J. Wiley Sons. Inc., New York 1967.

23) E. Winterfeldt, Synthesis 1975, 617.

24) H. C. Brown, Hydroboration, E. A. Benjamin Inc., New York 1962.

25) H. C. Brown, Boranes in organic chemistry, Cornell University Press, Ithaca-London 1972.

26) H. C. Brown, Organic synthesis via boranes, Wiley Interscience, New York 1975.

27) G. M. L. Cragg, Organoboranes in organic chemistry, Marcel Dekker Inc., New York 1973.

28) T. Onak, Organoborane chemistry, Academic Press, New York 1975.

29) G. Zweifel und H. C. Brown, Org. React. 13, 1 (1963).

30) C. F. Lane, Chem. Rev. 76, 773 (1976).

31) E.-I. Negishi und H. C. Brown, Synthesis 1974, 77.

32) M. L. Moore, Org. React. 5, 301 (1949).

33) M. S. Kharasch und O. Reinmuth, Grignard reactions of nonmetallic substances, S. 147, Prentice Hall Inc., New York 1954.

34) K.Nützel in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. XIII/2a, S. 47, Thieme, Stuttgart 1973.

35) A. L. Wilds, Org. React. 2, 178 (1944).

36) C. Djerassi, Org. React. 6, 207 (1951).

37) H. Lehmann in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. IV/1b, S. 901, Thieme, Stuttgart 1975.

38) S. G. Angyal, Org. React. 8, 197 (1954).

39) T. A. Geissmann, Org. React. 2, 94 (1944).

40) A. J. Fatiadi, Synthesis 1976, 135.

41) E. A. Braude, L. M. Jackmann und R. P. Linstead, J. Chem. Soc. 1954, 3548, 3564.

42) E. A. Braude, A. G. Brook und R. P. Linstead, J. Chem. Soc. 1954, 3569.

43) H.-D. Becker in The chemistry of the quinoid compounds, Part I, S. 335, S. Patai, J. Wiley, New York 1974.

44) H.-H. Stechl in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. IV/1b, S. 873, Thieme, Stuttgart 1975.

45) H. Ulrich und R. Richter in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Chinone, Bd. VII/3a, Thieme, Stuttgart 1977.

46) D. Walker und J. D. Hiebert, Chem. Rev. 67, 153 (1967).

47) H. Dannenberg, Sythesis 1970, 74.

48) P. A. Plattner in Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Bd. 1, S. 39, W. Foerst, Verlag Chemie, Weinheim 1963.

49) Oxidation Teil 2, Houben-Weyl-Müller Bd. IV/1b, Thieme, Stuttgart 1975.

50) W. Bonthrone und D. H. Reid, J. Chem. Soc. 1959, 2773.

51) H. Meerwein, V. Hederich, H. Morschel und K. Wunderlich, Liebigs Ann. Chem. 635, 1 (1960).

52) M. T. Reetz, Nachr. Chem. Techn. 25, 594 (1977).

53) C. Weis, Diplomarbeit, Universität Marburg, November 1976.

54) M. T. Reetz und C. Weis, Synthesis 1977, 135.

55) W. Stephan, Diplomarbeit, Universität Marburg, September 1976.

56) M. T. Reetz und W. Stephan, Angew. Chem. 89, 46 (1977).

57) M. T. Reetz und W. Stephan, Tetrahedron Lett. 1977 2693.

58) D. Schinzer, Diplomarbeit, Universität Marburg, Mai 1977.

59) M. T. Reetz und D. Schinzer, Angew. Chem. 89, 46 (1977).

60) F. Eibach, Dissertation, Universität Marburg, Juli 1978.

61) M. T. Reetz und F. Eibach, Angew. Chem. 90, 285 (1978).

62) M. T. Reetz und F. Eibach, Liebigs Ann. Chem. 1978, 1598.

63) F. Hübner, Diplomarbeit, Universität Marburg, Oktober 1978.

64) J. A. Dixon, D. H. Fishman und R. S. Dudinak, Tetrahedron Lett. 1964, 613.

65) R. D. Bach, K. W. Bair und C. L. Willis, J. Organomet. Chem. 77, 31 (1974).

66) a) U. Schöllkopf in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. XIII/1, S. 87, Thieme, Stuttgart 1970.

b) wie 34), S. 220 ff.

67) H. J. Dauben jr., F. A. Gadecki, K. M. Harmon und D. L. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 79, 4557 (1957).

68) K. M. Harmon in Carboniumions, G. A. Olah und P. von R. Schleyer, Vol IV, S. 1604, 1606, Wiley Interscience (1973).

69) z. B.: J. March, Advanced Organic Chemistry, McGraw-Hill-Kogakusha, S. 358, Tokyo 1977.

70) wie 4), S. 540-544.

71) wie 69), S. 181.

72) G. Opitz, private Mitteilung an M. T. Reetz.

73) W. Tochtermann, Angew. Chem. 78, 355 (1966).

74) G. Wittig, Q. Rev., Chem. Soc. 20, 191 (1966).

75) L. W. Butz, Org. React. 5, 136 (1949).

76) E. A. Braude, R. P. Linstead und K. R. H. Woolridge

J. Chem. Soc. 1954, 3586.

77) L. Golser in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. IV/1b, S. 963, Thieme, Stuttgart, 1972.

78) G. Wittig und W. Stilz, Liebigs Ann. Chem. 598, 85, 93 (1956).

79) D. Schinzer, geplante Dissertation, Bonn 1979.

80) F. Hübner, geplante Dissertation, Bonn 1980.

81) L. Salem, J. Am. Chem. Soc. 90, 543, 553 (1968).

82) G. Klopmann, J. Am. Chem. Soc. 90, 223 (1968).

83) G. Klopmann, Chemical Reactivity and Reaction Paths, Wiley, New York-London-Sidney-Toronto, 1974.

84) I. Fleming, Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, Wiley, New York-London-Sidney-Toronto, 1976.

85) K. Fukui, Theory of Orientation and Stereoselection, Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 1975.

86) R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 85, 3533 (1963).

87) R. G. Pearson, Surv. Prog. Chem. 5, 1 (1969).

88) H. Dietrich, Acta Crystallogr. 16, 681 (1963).

89) J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Jemmis, Y. Apeloig, P. von R. Schleyer, R. Seeger und J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 98, 5419 (1976).

90) GAUSSIAN 70, QCPE Nr. 236.

91) W. J. Hehre, R. F. Stewart und J. A. Pople, J. Chem. Phys. 51, 2657 (1969).

92) J. A. Pople und M. Gordon, J. Am. Chem. Soc. 89, 4253 (1967).

93) J. D. Dill, P. von R. Schleyer und J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 98, 1663 (1976).

94) P. von R. Schleyer, private Mitteilung an M. T. Reetz (18. 5. 1977).

95) A. Streitwieser jr., J. E. Williams jr., S. Alexandratos und J. M. McKelvey, J. Am. Chem. Soc. 98, 4778 (1976).

96) A. Streitwieser jr., P. H. Owen, R. A. Wolf und J. E. Williams jr., J. Am. Chem. Soc. 96, 5448 (1974).

97) R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. 23, 1833, 1841 (1955).

98) W. J. Jorgenson und L. C. Allen, J. Am. Chem. Soc. 93, 567 (1971).

99) Y. Apeloig, P. von R. Schleyer und J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 99, 5901 (1977).

100) G. E. Coates, M. L. H. Green und K. Wade, Organometallic Compounds, Vol. 2 The Transition Elements, S. 211 ff., Methuen, London 1968.

101) J. E. Williams jr. und A. Streitwieser jr., J. Am. Chem. Soc. 97, 2634 (1975).

102) M. F. Guest, I. H. Hillier und V. R. Saunders, J. Organomet. Chem. 44, 59 (1972).

103) N. C. Baird, R. F. Barr und R. K. Datta, J. Organomet. Chem. 59, 65 (1973).

104) N. J. Fitzpatrick, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 10, 263 (1974).

105) a) wie 66), S. 7.
b) wie 99), Vol. 1, The Main Group Elements, S. 32 ff., Methuen, London 1967.

106) L. D. McKeever, R. Waack, M. A. Doran und E. B. Baker, J. Am. Chem. Soc. 91, 1057 (1969).

107) L. Andrews, J. Chem. Phys. 47, 4834 (1967).

108) K. Fukui und H. Fujimoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. 40, 2787 (1967).

109) E. V. Uglova, V. D. Makhaev und O. A. Reutov, J. Org. Chem. USSR 6, 1344 (1970).

110) P. von R. Schleyer, private Mitteilung an M. T. Reetz (31. 8. 1977).

111) T. G. Traylor, H. J. Berwin, J. Jerkunica und M. L. Hall, Pure Appl. Chem. 30, 599 (1972).

112) J. D. Morrison und G. Lambert, J. Org. Chem. 37, 1035 (1972).

113) H. Kwart, T. Takeshita und J. L. Nyce, J. Am. Chem. Soc. 86, 2606 (1964).

114) R. A. Bartsch und J. F. Bunnett, J. Am. Chem. Soc. 90, 408 (1968).

115) A. Nickon und N. H. Werstiuck, J. Am. Chem. Soc. 89, 3915, 3917 (1967).

116) O. S. Tee, J. A. Altmann und K. Yates, J. Am. Chem. Soc. 96, 3141 (1974).

117) C. A. Grob, Angew. Chem. 81, 543 (1969).

118) R. Gleiter, W.-D. Stohrer und R. Hoffmann, Helv. Chim. Acta 55, 893 (1972).

119) K. Fukui und H. Fujimoto, Tetrahedron Lett. 1965, 4303.

120) M. Schlosser in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. V/1b, S. 32 ff., Thieme, Stuttgart, 1972.

121) L. Farady, L. Bencze und L. Marko, J. Organomet. Chem. 10, 505 (1967).

122) M. Tamura und J. K. Kochi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 44, 3063 (1971).

123) A. Job und R. Reich, C. R. Acad. Sci. 179, 330 (1924).

124) G. D. Cooper und H. I. Finkbeiner, J. Org. Chem. 27, 1439, 3395 (1962).

125) wie 34), S. 97 ff., 521 ff.

126) z. B.: A. P. Kozikowski und H. F. Wetter, Synthesis 1976, 561.

127) P. de Mayo, Molecular Rearrangements, Interscience Publishers, New York-London, 1963, S. 378.

128) J. Weill-Raynal, Synthesis 1976, 633.

129) N. Miyaura, H. Tagani, M. Itoh und A. Suzuki, Chem. Lett. 1974, 1411.

130) A. Haag und G. Hesse, Liebigs Ann. Chem. 751, 95 (1971).

131) E.-I. Negishi, K. W. Chiu und T. Yosida, J. Org. Chem. 40, 1676 (1975).

132) G. W. Kramer und H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 98, 1964 (1976).

133) Y. Yamamoto, H. Toi, A. Sonoda und S.-I. Murahashi, J. Am. Chem. Soc. 98,1965 (1976).

134) Y. Yamamoto, H. Toi, S.-I. Murahashi und I. Moritani, J. Am. Chem. Soc. 97, 2558 (1975).

135) H. C. Brown, E. F. Knights und C. G. Scouten, J. Am. Chem. Soc. 96, 7765 (1974).

136) H. C. Brown und M. M. Rogic, J. Am. Chem. Soc. 91, 2146 (1969).

137) H. C. Brown, M. M. Rogic, H. Nambu und M. W. Rathke, J. Am. Chem. Soc. 91, 2147 (1969).

138) H. C. Brown, M. M. Rogic, M. W. Rathke und G. W. Kabalka, J. Am. Chem. Soc. 91, 2150 (1969).

139) H. C. Brown und M. M. Rogic, J. Am. Chem. Soc. 91, 4304 (1969).

140 E.-I. Negishi, T. Yoshida, A. Silveira und B. L. Chou, J. Org. Chem. 40, 814 (1975).

141) E. F. Knights und H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 90, 5283 (1968).

142) H. C. Brown und R. A. Coleman, J. Am. Chem. Soc. 91, 4606 (1969).

143) C. F. Lane und G. W. Kabalka, Tetrahedron 32, 981 (1976).

144) G. W. Kabalka, J. D. Baker jr. und G. W. Neal, J. Org. Chem. 42, 512 (1977).

145) R. Damico, J. Org. Chem. 29, 1971 (1964).

146) S. Cabiddu, A. Maccioni und M. Secci, Gazz. Chim. Ital. 102, 555 (1972).

147) S. Cabiddu, A. Maccioni und M. Secci, Gazz. Chim. Ital. 101, 512 (1971).

148) wie 28), S. 19 ff.

149) H. C. Brown und S. K. Gupta, J. Am. Chem. Soc. 93, 4062 (1971).

150) J. C. Catlin und H. R. Snyder, J. Org. Chem. 34, 1664 (1969).

151) F. A. Davis, M. J. S. Dewar und R. Jones, J. Am. Chem. Soc. 90, 706 (1968).

152) M. J. S. Dewar, V. P. Kubba und R. Pettit, J. Chem. Soc. 1958, 3076.

153) B. Pelc und E. Kodicek, J. Chem. Soc. C 1971, 859.

154) A. B. Turner und H. J. Ringold, J. Chem. Soc. C 1967, 1720.

155) G. Cainelli, G. Cardillo und A. Umani-Ronchi, JCS Chem. Commun. 1973, 94.

156) B. M. Trost und T. N. Salzmann, J. Am. Chem. Soc. 95, 6840 (1973).

157) J. J. A. van Asten und R. Louw, Tetrahedron Lett. 1975, 671.

158) H. J. Reich, J. M. Renga und I. L. Reich, J. Am. Chem. Soc. 97, 5434 (1975).

159) J. K. Rasmussen, Synthesis 1977, 91.

160) E. W. Colvin, Chem. Soc. Rev. 7, 15 (1978).

161) M. E. Jung, J. Org. Chem. 41, 1479 (1976).

162) S. S. Washburne und R. Szendroi, 5th International Symposium on Organosilicon Chemistry, Karlsruhe 1978.

163) H. Volz und H.-H. Kiltz, Liebigs Ann. Chem. 752, 86 (1971).

164) L. E. Benjamin, D. A. Carvalho, S. F. Stafiej und E. A. Takacs, Inorg. Chem. 9, 1844 (1970).

165) J. M. Jerkunica und T. G. Traylor, J. Am. Chem. Soc. 93, 6278 (1971).

166) E. V. Uglova, I. G. Brodskaya, Yu. K. Grishin und O. A. Reutov, J. Org. Chem. USSR 13, 217 (1977).

167) D. E. Laycock und M. C. Baird, Tetrahedron Lett. 1978, 3307.

168) D. H. R. Barton, P. D. Magnus, G. Smith, G. Streckert und D. Zurr, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1972, 542.

169) D. Farcasiu, Tetrahedron 25, 1209 (1969).

170) J. Caretto, S. Sib und M. Simalty, Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 2312.

171) M. E. Jung und R. W. Brown, Tetrahedron Lett. 1978, 2771.

172) P. P. Fu und R. G. Harvey, Tetrahedron Lett. 1974, 3217.

173) W. Bonthrone und D. H. Reid, J. Chem. Soc. 1959, 2773.

174) P. P. Fu und R. G. Harvey, Chem. Rev. 78, 317 (1978).

175) R. G. Harvey, L. Nazareno und H. Cho, J. Am. Chem. Soc. 95, 2376 (1973).

176) R. G. Harvey und H. Cho, J. Am. Chem. Soc. 96, 2434 (1974).

177) A. Schönberg und G. Schütz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 93, 1466 (1960).

178) K. A. Bilevitch, N. N. Bubnov und O. Yu. Okhlobystin, Tetrahedron Lett. 1968, 3465.

179) J. P. Lorand und P. D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc. 88, 3294 (1966).

180) J. Iwamura und N. Hirao, Tetrahedron Lett. 1973, 2447.

181) J. Caretto und M. Simalty, Tetrahedron Lett. 1973, 3445.

182) D. Burn, D. N. Kirk und V. Petrov, Proc. Chem. Soc. (London) 1960, 14.

183) M. Balasubramanian, Ind. J. Chem. 12, 223 (1974).

184) T. S. Gore und P. K. Inamdas, Ind. J. Chem. 6, 14 (1968).

185) H. B. Henbest und D. N. Jones, Chem. Ind. (London), 1966, 1113.

186) U. Wannagat und W. Liehr, Angew. Chem. 69, 783 (1957).

187) H. Vorbrüggen und K. Krolikiewicz, Angew. Chem. 87, 415 (1975).

188) U. Mayer und V. Gutmann, Monatsh. Chem. 1971, 148.

189) P. V. Huong und B. Desbat, C. R. Acad. Sci.,Ser. B.283, 59. (1976); zitiert nach Chem. Abstr. 86, 42580v (1977).

190) C. G. Swain und Y. Okamoto, J. Am. Chem. Soc. 92, 3409 (1970).

191) M. T. Reetz und W. F. Maier, Angew. Chem. 90, 5o (1978).

192) W. F. Maier, Dissertation, Universität Marburg, November 1978.

193) H. O. House, L. J. Czuba, M. Gall und H. D. Olmstead, J. Org. Chem. 34, 2324 (1969).

194) K. F. Wedemeyer in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. VI/1c, S. 670 ff. Thieme, Stuttgart, 1976.

195) G. Darzens und G. Levy, C. R. Acad. Sci. 194, 181 (1932).

196) B. E. Ayres, R. A. Kabli und J. F. W. McOmie, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1973, 2267.

197) P. Sims und P. L. Grover, Adv. Cancer Res. 20, 165 (1974).

198) R. G. Croy, J. K. Selkirk, R. G. Harvey, J. F. Engel und H. V. Gelboin, Biochem. Pharmacol. 25, 227 (1976).

199) E. Friedrich und W. Lutz, Angew. Chem. 89, 426 (1977).

200) M. E. Jung, Y.-G. Pan, M. W. Rathke, D. F. Sullivan und R. P. Woodbury, J. Org. Chem. 42, 3961 (1977).

201) I. Ryn, S. Murai, Y. Hatayama und N. Sonoda, Tetrahedron Lett. 1978, 3455.

202) Y. Ito, T. Hirao und T. Saegusa, J. Org. Chem. 43, 1011 (1978).

203) vgl. z. B.: F. A. Bovey, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Academic Press, New York-London 1969, S. 64 ff.

204) O. A. Gansow und W. Schittenhelm, J. Am. Chem. Soc. 93, 4294 (1971).

205) z. B.: F. W. Wehrli und T. Wirthlin, Interpretation of Carbon-13-NMR-Spectra, Heyden, London-New York-Rheine, 1976, S. 83 ff.

206) S. M. McElvain und C. L. Aldrige, J. Am. Chem. Soc. 75, 3987 (1953).

207) R. Heck, P. S. Magee und S. Winstein, Tetrahedron Lett. 1964, 2033.

208) H. E. Zaugg, R. J. Michaels und E. J. Baker, J. Am. Chem. Soc. 90, 3800 (1968).

209) H. Wieland, B. Dolgow und T. J. Albert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52,893 (1919).

210) a) H. D. Beckhaus, J. Schock und Ch. Rüchardt, Chem. Ber. 109, 1369 (1976);
b) H. D. Beckhaus und Ch. Rüchardt, Chem. Ber. 110, 878 (1977).

211) S. Patai und S. Dayagi, J. Chem. Soc. 1962, 723.

212) G. J. D. Peddle, J. Organomet. Chem. 14, 115 (1968).

213) M. T. Reetz und K. Schwellnus, Tetrahedron Lett. 1978, 1455.

214) H. Meerwein, H. Allendörfer, P. Beckmann, F. Kunert, H. Morschel, F. Pawellek und K. Wunderlich, Angew. Chem. 70, 211 (1958).

215) R. Damico und C. D. Broaddus, J. Org. Chem. 31, 1607 (1966).

216) N. L. Bauld und Y. S. Rim, J. Am. Chem. Soc. 89, 6763 (1967).

217) H. Dauben jr. und D. F. Rhodes, J. Am. Chem. Soc. 89, 6764 (1967).

218) G. Opitz und W. Merz, Liebigs Ann. Chem. 652, 139, 158 (1962).

219) J. L. Johnson, M. E. Herr, J. C. Babcock, A. E. Fonken, J. E. Stafford und F. W. Heyl, J. Am. Chem. Soc. 78, 430 (1956).

220) H. Böhme und H. G. Viehe, Adv. Org. Chem. Vol. 9, Iminium Salts in Organic Chemistry, Wiley, New York 1976.

221) L. W. Haynes in Enamines, A. G. Cook ed., Dekker, New York-London, 1969, S. 55 ff.

222) M. Stein, W. Winter und A. Rieker, Angew. Chem. 90, 737 (1978).

223) W. Bunge in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. I/2, S. 765 ff., Thieme, Stuttgart 1959.

224) H. Kienitz, wie 223), S. 239.

225) wie 34), S. 247 ff.

226) S. Gabriel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25,415 (1892).

227) J. Walker und J. S. Lumsden, J. Chem. Soc. 1901, 1191.

228) A. T. Blomquist und P. R. Taussig, J. Am. Chem. Soc. 77, 6399 (1955).

229) H. J. Dauben jr., L. R. Honnen und K. M. Harmon, J. Org. Chem. 25, 1442 (1960).

230) H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning und E. Pfeil, J. Prakt. Chem. 1937, 257.

231) H. C. Brown und S. K. Gupta, J. Am. Chem. Soc. 93, 1816 (1971).

232) K. von Auwers und W. Treppmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48, 1207 (1915).

233) H. C. Brown und K. Murray, J. Am. Chem. Soc. 81, 4108 (1959).

234) H. Meerwein, Liebigs Ann. Chem. 419, 121 (1919).

235) F. K. Butcher, W. Gerard, M. Howarth., E. E. Mooney und H. A. Willis, Spectrochimica Acta 20, 79 (1964).

236) H. C. Brown und S. K. Gupta, J. Am. Chem. Soc. 97, 5249 (1975).

237) L. H. Hellberg und A. Juarez, Tetrahedron Lett. 1974, 3553; G. M. Rubottom und M. I. Lopez, J. Org. Chem. 38, 2097 (1973).

238) S. Murai, T. Aya und M. Sonoda, J. Org. Chem. 38, 4354 (1973).

239) M. Tishler, L. F. Fieser und N. L. Wendler, J. Am. Chem. Soc. 62, 2866 (1940).

240) L. F. Fieser, H. B. Hershberg, L. Long und M. S. Newman, J. Am. Chem. Soc. 59, 475 (1937); H. Yagi, G. M. Holder, P. M. Dansette, O. Hernandez, H.-J. C. Yeh, R. A. LeMahieu und D. M. Jerina, J. Org. Chem. 41, 977 (1976).

241) R. P. Napier, H. A. Kaufmann, P. R. Driscoll, L. A. Glick, C.-C. Chu und H. M. Foster, J. Heterocycl. Chem. 7, 393 (1970).

242) C. Ainsworth, F. Chen und Y.-N. Kuo, J. Organomet. Chem. 46, 59 (1972).

243) R. A. Holton, J. Am. Chem. Soc. 99, 8083 (1977).

244) A. J. Birch, E. G. Hutchinson und G. Subba Rao, J. Chem. Soc. C 1971, 2409.

Herrn Prof. Dr. M.T. Reetz,
unter dessen Leitung diese Arbeit in der Zeit von Oktober 1976 bis November 1978 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg entstand, danke ich sehr herzlich für die Themastellung, für die Unterstützung durch zahlreiche Diskussionen und Anregungen und für die gewährte Freizügigkeit bei der Gestaltung dieser Arbeit.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Aurich, Babel, Bäßler, Berndt, Clerc, Dehnicke, Dimroth, Fischer, Försterling, Hensel, R.W. Hoffmann, Ipaktschi, Klamberg, Luck, Maier, Perst, Reetz, Reichardt, Reinen, Schmidt, Schweig, Stock, Stork, Voitländer.

LEBENSLAUF

14.12.1950	geb. in Herleshausen als zweites Kind des Bürovorstehers Ernst Stephan und seiner Ehefrau Renate, geb. Aßmann
1957 - 1961	Grundschule in Melsungen
1961 - 1969	Besuch der Geschwister-Scholl-Schule, Realgymnasium, in Melsungen
Juni 1969	Abitur
1.7.1969 - 31.12.1970	Ableistung des Wehrdienstes bei der Bundeswehr
ab WS 1970/71	Studium der Chemie an der Philipps-Universität Marburg
April 1973	Vordiplom
Juli 1975	mündliche Hauptdiplomprüfung
Oktober 1975 - November 1978	Anfertigung von Diplom- (Olefinbildende Hydrideliminierungen) und Doktorarbeit unter Leitung von Prof. Dr. M.T. Reetz.